

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LAURIANE GUIDOLIN GUEDES

RESSORÇÃO DE ELEMENTOS (Pb, Cu, Ba, As E P) EM MATERIAIS AMORFOS  
NEOFORMADOS NAS EXTRAÇÕES EPA 3051A E ÁGUA RÉGIA

CURITIBA

2019

LAURIANE GUIDOLIN GUEDES

RESSORÇÃO DE ELEMENTOS (Pb, Cu, Ba, As E P) EM MATERIAIS AMORFOS  
NEOFORMADOS NAS EXTRAÇÕES EPA 3051A E ÁGUA RÉGIA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo  
Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Araújo Hulmann Batista

CURITIBA  
2019

G924r Guedes, Lauriane Guidolin  
Ressorção de elementos (Pb, Cu, Ba, As E P) em materiais  
amorfos neoformados nas extrações EPA 3051A e Água Régia /  
Lauriane Guidolin Guedes. - Curitiba, 2019.  
59 p.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná.  
Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência do Solo.  
Orientador: Vander de Freitas Melo  
Coorientador: Araújo Hulmann Batista

1. Solos – Teor de metais pesados. 2. Metais pesados. 3.  
Resíduos de metal. I. Melo, Vander de Freitas. II. Batista, Araújo  
Hulmann. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDU 631.416.81

## TERMO DE APROVAÇÃO



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA DO SOLO -  
40001016014P4

### TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de LAURIANE GUIDOLIN GUEDES intitulada: **RESSORÇÃO DE ELEMENTOS (Pb, Cu, Ba, As E P) EM MATERIAIS AMORFOS NEOFORMADOS NAS EXTRAÇÕES EPA 3051A E ÁGUA RÉGIA**, sob orientação do Prof. Dr. VANDER DE FREITAS MELO, que após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Julho de 2019.

VANDER DE FREITAS MELO

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

JAIRO CALDERARI DE OLIVEIRA JUNIOR

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

ANTONIO CARLOS VARGAS MOTTA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

ARAÍNA HULMANN BATISTA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)

*Aos meus pais, Silvana e Hideraldo pela grande honra e orgulho em ser sua filha  
Dedico este trabalho, com todo amor e carinho.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Silvana Maria Guidolin e Hideraldo Corbolin Guedes por acreditar, apoiar, acolher, ensinar, amar sempre. Obrigada por serem vocês a minha alegria e razão de sempre querer mais. É tudo por e para vocês dois.

À Universidade Federal do Paraná, pela acolhida e estrutura desde o curso de graduação até o mestrado. Orgulho de ser UFPR.

A todos os professores do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, obrigada aprendizado ao longo destes dois anos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, por todos os ensinamentos, estímulo, muita paciência durante o mestrado e por ser exemplo de profissionalismo e dedicação à Ciência do Solo e ao Departamento de Solos da UFPR.

À minha co-orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Araújo Hulmann Batista, obrigada por ceder um pouco do seu trabalho de doutorado e por me receber como orientanda ao final desse processo.

À Maria Aparecida Carvalho dos Santos, técnica do laboratório de Mineralogia e a Fabiana Gavelaki técnica do laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do Departamento de Solos da UFPR, obrigada pela dedicação, eficiência e amizade.

A todos que participaram deste tempo tão rico de minha vida Danilo Martins, meu irmão Lucas, Vovó Arizi, Lis, Tia Aline, Leticia, Anelise, muito obrigada. Vocês tornaram estes anos mais leves e muito especiais.

Ao Danilo Martins por todo companheirismo, ajuda, dedicação e paciência por todos esses anos. Obrigada por sempre estar presente em todos os momentos.

Os Guidolin e aos Guedes da minha família, muito obrigada por serem minha fortaleza e o meu maior tesouro.



## RESUMO

Existe inúmeras técnicas analíticas que são comumente utilizadas para quantificação de metais pesados em diversos ambientes. Para o solo, os métodos mais empregados para determinação de teores pseudo-totais de metais pesados (e de elementos em geral) são os métodos ácidos EPA 3051A (sistema fechado) e Água Régia (AR) (sistema aberto), ambos utilizados por agências ambientais para estabelecer valores de referência de qualidade para solos. Contudo, estudos prévios mostraram a possibilidade de formação de um material amorfo nos resíduos dessas extrações ácidas. Devido a alta reatividade, os materiais amorfos seriam capazes de ressorver os metais (elementos) solubilizados nas extrações EPA 3051A e AR. O objetivo deste trabalho foi estudar a composição química dos materiais amorfos formados durante extrações pseudo-totais com EPA 3051A e Água Régia (AR) da fração argila e avaliar qual desses dois métodos causa maiores erros de subestimação (maior ressorção nos materiais amorfos durante as extrações) dos teores de metais catiônicos (Pb, Cu e Ba) e elementos aniônicos (fosfato e arseniato). Para a caracterização química dos materiais amorfos nos resíduos das extrações ácidas foram realizadas extrações sequenciais com oxalato de amônio (OA)  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e NaOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . A cada etapa, os resíduos das amostras foram submetidos à difratometria de raios X (DRX) para acompanhamento da solubilização dos materiais amorfos. Foi selecionada a fração argila de solos com contaminação com Pb e As a nível de campo no município de Adrianópolis – PR e solos com contaminação induzida em laboratório por esses metais. Foi possível observar pelo DRX a formação do material amorfo durante as digestões ácidas, onde a extração com AR promoveu formação mais expressiva de materiais amorfos, quando comparada com a digestão 3051A. Os materiais amorfos extraídos nos resíduos das extrações ácidas pelo método OA são constituídos por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e os amorfos solubilizados pelo NaOH são compostos por  $\text{SiO}_2$  e, em menor quantidade, por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em relação aos metais pesados catiônicos e aniônicos, ambos apresentaram elevada ressorção nos materiais amorfos formados durante as extrações ácidas, ou seja, as extrações ácidas EPA 3051A e AR subestimaram os teores de metais pesados. A ressorção de elementos previamente solubilizados nos materiais amorfos ocorreu de forma variada e muito dependente da mineralogia da fração argila. Essa falta de padrão pode levar o órgão ambiental a certificar a qualidade ambiental de determinada área de forma equivocada.

Palavras-chave: Erro analítico. Extrações de materiais amorfos. Substituição isomórfica.

## ABSTRACT

There are several analytical techniques commonly used for quantification of heavy metals in various environments. For the soil, the most widely used methods for determination of pseudo-total contents of heavy metals (and elements in general) are the acid methods EPA 3051A (closed system) and “aqua regia” (AR) (open system), both used by environmental agencies to establish reference values of quality for soils. However, previous studies have shown the possibility of formation of an amorphous material in the residue from these acid extractions. Due to the high reactivity, amorphous materials would be able to resorption solubilized metals (elements) in EPA 3051A and AR extractions. The objective of this work was to study the chemical composition of amorphous materials formed during pseudo-total extractions with EPA 3051A and “aqua regia” (AR) of the clay fraction and to evaluate which of these two methods causes the highest underestimation errors (higher resorption in amorphous materials during extractions) of cationic metal (Pb, Cu and Ba) and anionic elements (phosphate and arsenate). For the chemical characterization of amorphous materials in acid extraction residues, sequential extractions were performed with ammonium oxalate (OA) - 0.2 mol and sodium hydroxide (NaOH) - 0.5 mol. At each step, residues were submitted to X-ray diffraction (XRD) for monitoring the solubilization of the amorphous materials. The clay fraction of Pb and As contaminated soils at field level was selected in the municipality of Adrianópolis - Pr, and soils with contamination induced in the laboratory by these metals. It was possible to observe by XRD the formation of amorphous material during acid digestion, where AR extraction promoted a more expressive formation of the amorphous materials when compared to the 3051A digestion. The amorphous materials extracted in acid extraction residues by the OA method are composed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and the amorphous solubilized by NaOH are composed of  $\text{SiO}_2$  and, to a lower amount, of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In relation to the cationic metal and anionic elements, both presented high resorption in the amorphous materials formed during the acid extractions, that is, the acid extractions EPA 3051A and AR underestimated the levels of heavy metals. The resorption the elements previously solubilized in a varied way and very dependent on the mineralogy of the clay fraction. This lack of standard can lead the environmental agency to certify the environmental quality of a given area in a wrong way.

**Keywords:** Analytical error. Extractions the amorphous material. Isomorphic substitution.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – DISTÂNCIA ENTRE AS ÁREAS 1 E 2, LOCALIZADAS NO MUNICÍPIO DE ADRIANÓPOLIS .....	18
FIGURA 2 - LOCALIZAÇÃO DOS PERFIS DE AMOSTRAGEM DA ÁREA 1.....	19
FIGURA 3 - DIÁLISE DAS AMOSTRAS DE ARGILA DO LATOSSOLO E CAMBISSOLO CONTAMINADAS COM As E Pb EM LABORATÓRIO .....	24
FIGURA 4 - PERCENTAGEM DE MASSA DISSOLVIDA COM AS EXTRAÇÕES. ...	28
FIGURA 5 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 3 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), O OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS (DDRX) (NaOH MENOS OA).....	33
FIGURA 6 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 4 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRX) (NaOH MENOS OA).....	34
FIGURA 7 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 5 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRX) (NaOH MENOS OA).....	35
FIGURA 8 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 6 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRX) (NaOH MENOS OA).....	36
FIGURA 9 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 10 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRX) (NaOH MENOS OA).....	37

FIGURA 10 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 12 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRX) (NaOH MENOS OA).....	38
FIGURA 11 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 13 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRX) (NaOH MENOS OA).....	39
FIGURA 12 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 14 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRX) (NaOH MENOS OA).....	40
FIGURA 13 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 15 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRX) (NaOH MENOS OA).....	41
FIGURA 14 - TEORES DE $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ E $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	43
FIGURA 15 - RELAÇÕES ENTRE OS TEORES DE ELEMENTOS NAS EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS COM OXALATO DE AMÔNIO (OA) (a) e NaOH (b) NOS RESÍDUOS DO 3051A E ÁGUA RÉGIA (AR).....	45
FIGURA 16 - TEORES DOS ELEMENTOS CATIONICOS Pb, Cu e Ba.....	48
FIGURA 17 - TEORES DOS OXI-ÂNIONS (As E P).....	52

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - LOCALIZAÇÃO E ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SOLOS DA ÁREA 1 .....	19
TABELA 2 - LOCALIZAÇÃO E ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SOLOS DA ÁREA 2.....	20
TABELA 3 - LOCALIZAÇÃO E ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SOLOS DA ÁREA DE SÃO JOSÉ DOS PINHAIS E LONDRINA .....	21
TABELA 4 - RELAÇÕES DE RAIOS DOS ELEMENTOS FORMADORES DOS MATERIAIS AMORFOS ( $\text{Al}^{3+}$ (0,057 nm), $\text{Fe}^{3+}$ (0,067 nm) E $\text{Si}^{4+}$ (0,039 nm)) COM OS ELEMENTOS ESTUDADOS ( $\text{Pb}^{2+}$ (0,132 nm), $\text{Cu}^{+}$ (0,096 nm) E $\text{Ba}^{2+}$ (0,143 nm)).....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

Al	- Alumínio
-AlOH	- Aluminol
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Óxido de Alumínio
AR	- Água Régia
As	- Arsênio
Cal	- Calcita
Cp – Ap	- Carbonato - Apatita
Ct	- Caulinita
DDRX	- Diferencial de Difração de Raio-X
DRX	- Difração de Raio-X
Es	- Esmeclita
EPA 3051A	- Environmental Protection Agency 3051A
Fe	- Ferro
-FeOH	- Ferrol
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Óxido de Ferro
Gb	- Gibbsita
Gt	- Goethita
HCl	- Ácido clorídrico
HNO <sub>3</sub>	- Ácido Nítrico
Hm	- Hematita
ICP-OES	-Espectrometria de Emissão Atômica Por Plasma Acoplado Indutivamente
NaOH	- Hidróxido de Sódio
OA	- Oxalato de Amônio
Pb	- Chumbo
Si	- Silício
SI	- Substituição Isomórfica
SiO <sub>2</sub>	- Óxido de Silício
-SiOH	- Silanol

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
2.1 DESCRIÇÃO GERAL DAS ÁREAS .....	17
Adrianópolis.....	17
Londrina .....	20
São José dos Pinhais.....	21
2.2 CRITÉRIOS PARA SELEÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM.....	22
2.3 PREPARO DE AMOSTRAS E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS SOLOS....	22
2.4 SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DO SOLO .....	23
2.5 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CARBONO ORGÂNICO DAS AMOSTRAS DE ARGILA MAIS MATÉRIA ORGÂNICA .....	23
2.6 CONTAMINAÇÃO DAS AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA DO CAMBISSOLO E LATOSSOLO COM As E Pb EM LABORATÓRIO .....	23
2.7 MÉTODOS QUÍMICOS ÁCIDOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS .....	25
2.7.1 Água Régia (AR) ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ 1:3) – teores pseudo-totais de elementos (BERROW e STEIN, 1983).....	25
2.7.2 EPA 3051A ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ - 3:1) - teores pseudo-totais de elementos (US. EPA, 1998) .....	25
2.7.3 Recuperação e análise dos resíduos das extrações .....	26
2.8 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE MATERIAL AMORFO NOS RESÍDUOS DAS EXTRAÇÕES ÁCIDAS.....	26
2.8.1 Extração com OA .....	26
2.8.2 Extração com NaOH.....	27
2.9 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) E DIFRATOMETRIA DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRX) .....	27
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
3.1 REMOÇÕES DE MASSA E PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DOS RESÍDUOS COM AS EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS DE MATERIAIS AMORFOS (OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH) .....	28
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS AMORFOS .....	42
3.3 RESSORÇÃO DE ELEMENTOS CATIONICOS (Pb, Cu E Ba) NOS MATERIAIS AMORFOS.....	45

3.4 RESSORÇÃO DE OXI-ÂNIONS (As E P) NOS MATERIAIS AMORFOS .....	50
<b>4 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>54</b>
<b>5 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O solo não é apenas um recurso natural para a produção agrícola, mas também um compartimento importante do meio ambiente, pois atua como tampão natural no controle da transferência de elementos e substâncias químicas para a atmosfera, a hidrosfera e a biota (GUAN et al., 2019; KABATA-PENDIAS, 2011). Além disso, tem a capacidade de acumular diversos poluentes como os metais pesados (MELO, 2006). As maiores preocupações em relação aos metais pesados se deve à persistência no ambiente e a fácil absorção pelas plantas, o que, por sua vez, pode prejudicar a saúde humana através da cadeia alimentar (GUAN et al., 2019).

Metais pesados é a terminologia adotada para um grupo de elementos que estão associados com a poluição e toxidez. Alguns elementos são essenciais para os organismos vivos, como Co, Cu, Mn, Se e Zn. Metal tóxico é outra forma de se referir aos metais pesados, empregada somente a elementos não essenciais e com alto poder de toxidez, mesmo em baixas concentrações, como Pb, Cd, Hg e As (KABATA – PENDIAS & PENDIAS, 2001; ALLOWAY, 2013).

Nos solos, os metais pesados são herdados dos materiais de origem. As principais formas desses elementos nos solos são: solução do solo, trocável, associados especificamente a componentes inorgânicos e orgânicos, formas estruturais e precipitados com outros componentes do solo (BAGHENEJAD et al., 2016; KAASALAINEN et al., 2003; SHETAYA et al., 2019). Nas últimas décadas, técnicas analíticas vêm sendo desenvolvidas e adaptadas com a finalidade de obter os teores totais de metais pesados, que englobam todas as formas, para o melhor entendimento do comportamento nos solos, plantas e ambientes (PELOZATO et al., 2011; ABREU et al., 2002).

As técnicas analíticas mais empregadas aos solos utilizam métodos ácidos concentrados, que visam estimar a disponibilidade dos metais pesados aos organismos vivos. Os métodos de extração mais utilizados para amostras sólidas estão listados no Manual SW-846 da United States Environmental Protection Agency (US. EPA), que são o EPA 3050B e EPA 3051A para os teores pseudo-totais e o EPA 3052, para os teores totais (US. EPA, 1998). O método EPA 3051A, conforme o portal de periódicos da Capes, é o mais utilizado para quantificar os metais pesados dentre os procedimentos químicos, possuindo aproximadamente 579.680 ocorrências (CAPES, 2019). Quase a totalidade dos órgãos ambientais do mundo utilizam

extração EPA 3051A para definir níveis de contaminação de metais pesados nos solos.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu valores de referência de qualidade para solos, baseando-se no método EPA 3051A para a determinação de metais pesados para fins regulatórios e avaliação ambiental (CONAMA, 2009). Este método envolve digestão em sistema fechado em um forno microondas, com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  concentrados na relação  $\text{HNO}_3/\text{HCl} = 3:1$ . Para amostras de solo, este procedimento permite obtenção dos teores pseudos-totais, ou seja, este método libera a totalidade dos metais pesados solúveis, trocáveis, oclusos na matéria orgânica e adsorvidos especificamente e formas estruturais nos óxidos de Fe, Mn e Al, mas não dissolve os metais pesados na estrutura de silicatos (MELO et al., 2016).

Outra metodologia que é frequentemente utilizada para extração de formas pseudo-totais de metais pesados nos solos é o Água Régia (AR) (ÖZTAM e DÜRING 2012). Normalmente, este método envolve digestão em sistema aberto (SASTRE et al., 2002), com os mesmos ácidos concentrados que o EPA 3051A, mas com a razão inversa dos volumes ácidos:  $\text{HCl}/\text{HNO}_3 = 3:1$ . O Água Régia é método mais utilizado por instituições que certificam as concentrações de metais pesados em amostras de solo na Grã-Bretanha e França (CHEM MA, 2001). Portanto, esses dois métodos são aceitos mundialmente para verificar os teores naturais de metais nos solos e para quantificar a contaminação do ambiente por atividades antrópicas.

Entretanto, o trabalho de Melo et al. (2016) mostrou a existência de uma lacuna entre os teores efetivamente presentes no solo, e os teores extraídos por meio de soluções ácidas. Estes autores recuperaram os resíduos sólidos nos papéis de filtro das extrações com 3051A e AR e analisaram este material por meio de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Nestes resíduos, ficou clara a formação de materiais de baixa cristalinidade durante as extrações (formação de materiais amorfos). Como estes materiais são muito reativos, pode ocorrer a reessorção dos metais pesados extraídos, induzindo a uma subestimativa dos teores de metais pesados obtidos pelos métodos 3051A e AR.

A ocorrência de materiais amorfos, mesmo em pequenas quantidades, pode ser importante para as características químicas dos solos. Estes minerais possuem elevada área superficial específica (ASE) e cargas dependentes de pH, com exposição de grande número de grupos reativos, principalmente, silanol ( $-\text{SiOH}$ ), ferrol

(-FeOH) e aluminol (-AlOH) (THENG et al., 1982; MENDONÇA et al., 2013). Sua presença é comum em solos derivados de cinzas vulcânicas (WADA, 1977) e a formação de silicatos de Al amorfos, principalmente imogolita (relação Al/Si = 2:1) e Si-Alofana (relação Al/Si = 1:1), ocorre em locais onde há acúmulo de Si e Al, devido à pouca lixiviação desses elementos (MOTTA e MELO, 2009). Além da formação pedogenética e ocorrência natural na fração argila dos solos, os materiais amorfos podem ser formados em condições de laboratório em poucas horas (MELO et al., 2016).

Mendonça et al. (2013) separaram os materiais amorfos da fração argila de solos da Antártica em três fases: ligados a matéria orgânica (pirofosfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>) - Am/MO; óxidos de Fe e Al (oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup>) - Am/Ox Fe e Al; aluminossilicatos (NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>) - Am/AlSi. Esses autores obtiveram teores totais de materiais amorfos nas três extrações oscilando de 33,7 a 70,5%, dependendo da influência oritogênica na formação dos solos. Sob condições tropicais úmidas no Brasil, Melo et al. (2002), encontraram teores máximos muito inferiores de materiais amorfos (Am/Ox Fe e Al + Am/AlSi) na fração argila de Argissolos e Latossolos (apenas 8,3 % e 15,6 %, respectivamente).

Existem alguns métodos descritos na literatura para solubilizar as fases de baixa cristalinidade nos solos, como os métodos com OA e NaOH. O método OA, na ausência de luz, tem a capacidade de dissolução de materiais não cristalinos, como Alofana e Imogolita, e óxidos de Fe, Al e Mn de baixa cristalinidade (JACKSON et al., 1986). Para os óxidos de Fe, o OA tem a capacidade de dissolver os minerais Ferrihidrita, Fougerita e Schwertmannita (SINGH; GILKES, 1991). Já o ataque utilizando NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> tem a capacidade de dissolver hidróxidos de Al de baixa cristalinidade e camadas de Al-O-Si e Si-O (Sílica Opalina) amorfas que resistiram à extração prévia com oxalato de amônio (POGGERE et al., 2016).

Considerando o exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar a composição química dos materiais amorfos formados durante extrações pseudo-totais com EPA 3051A e Água Régia (AR) da fração argila e avaliar qual desses dois métodos causa maiores erros de subestimação (maior ressorção nos materiais amorfos durante as extrações) dos teores de metais catiônicos (Chumbo - Pb, Cobre - Cu e Bário - Ba) e elementos aniônicos (Fosfato e Arseniato). Esse objetivo foi estabelecido após a observação de que materiais amorfos (artefatos das extrações) são formados na fração argila durante as extrações com EPA 3051A e AR (MELO et al., 2016).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 DESCRIÇÃO GERAL DAS ÁREAS

O presente trabalho envolveu a coleta de amostras de solo em quatro áreas de diferentes materiais de origem no estado do Paraná - PR, nos municípios de Adrianópolis, Londrina e São José dos Pinhais.

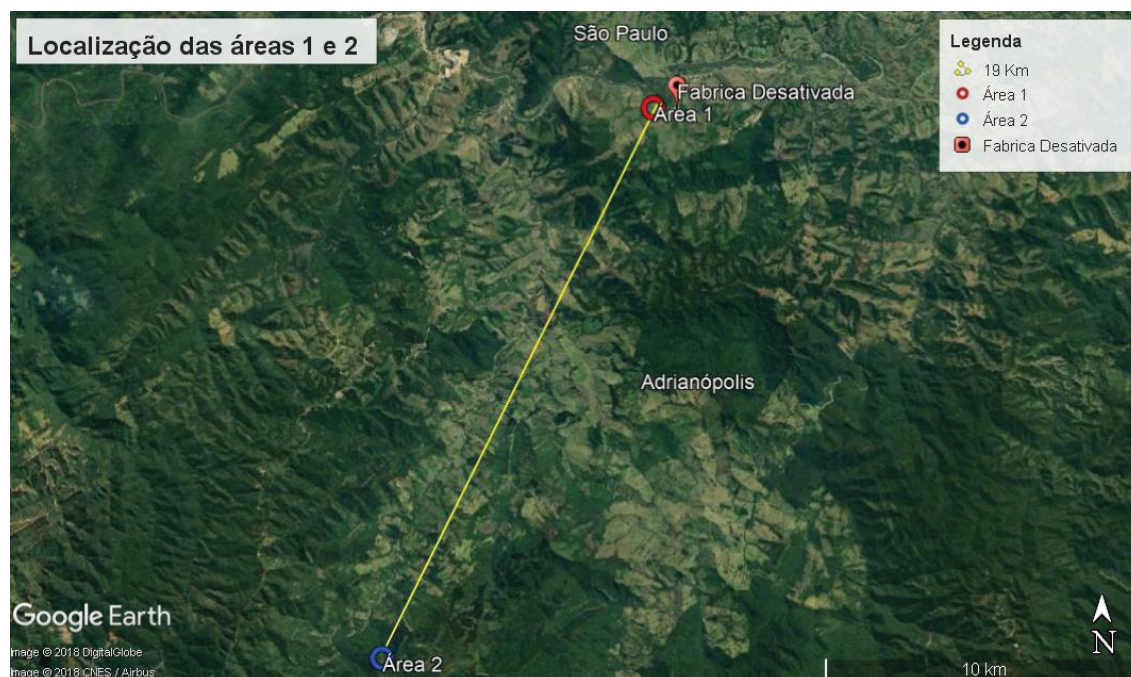
#### Adrianópolis

Esta região situa-se no Primeiro Planalto paranaense e está localizada na bacia hidrográfica do Rio Ribeira do Iguape, no Alto Vale Ribeira. Geologicamente, pertence ao Grupo Açungui, dispondo de rochas metavulcânicas básicas e intermediárias, xistos manganésíferos, quartzo-mica xistos, formações ferro-manganésíferas e calcários calcíticos (MINEROPAR, 2006). O metamorfismo na região promoveu o enriquecimento do material de origem em metais pesados, principalmente Pb (MACEDO, 1986). Conforme a classificação de KÖPPEN, Adrianópolis possui clima Cfb, verão mais úmido que o inverno com chuvas abundantes e bem distribuídas ao longo de todo o ano, sendo o verão bastante fresco e úmido (ITCG, 2008).

Optou-se por escolher áreas que apresentavam alta ocorrência de depósitos minerais (Galena – PbS) encaixados em rochas carbonáticas e em Filitos e Micaxisto: Área 1 - Metacalcário e Área 2 - Micaxisto e Filito.

Nas áreas 1 e 2 (FIGURA 1) os metais pesados se associaram naturalmente com matéria orgânica e, ou, minerais da fração argila, ou ainda incorporados na estrutura de minerais secundários por processos de substituição isomórfica (SI) (BATISTA et al., 2016). Essas interações com os coloides do solo podem ser resultado da dissolução natural de PbS presente nos solos da região.

FIGURA 1 – DISTÂNCIA ENTRE AS ÁREAS 1 E 2, LOCALIZADAS NO MUNICÍPIO DE ADRIANÓPOLIS



FONTE: Adaptado de ©Google Earth (2018)

LEGENDA: Localização da Área 1 - Metacalcários e Área 2 – Micaxisto e Filito ambas no município de Adrianópolis - PR.

### Área 1. Metacalcários

A área 1 está localizada cerca de 0,7 km (em linha reta) distante de uma antiga mineradora de Pb (FIGURA 2) que atuou durante 50 anos (1945 – 1995) no município de Adrianópolis. Foram desenvolvidas atividades de mineração e metalurgia, sendo que o minério de interesse na área foi a galena (BARROS et al., 2011).

Esta área tem como material de origem o mármore calcítico. Os solos são poucos desenvolvidos com profundidade média de 30 cm e com ausência do horizonte B devido ao relevo local forte ondulado, sendo esse solo classificado como Neossolo Regolítico (MELO et al., 2016). Foram coletadas seis amostras de solo na área 1 (TABELA 1).



FIGURA 2 - LOCALIZAÇÃO DOS PERFIS DE AMOSTRAGEM DA ÁREA 1



FONTE: ©Google Earth (2018)

LEGENDA: Localização dos perfis de 1 a 3 da área 1 e fábrica desativada, ambas no município de Adrianópolis - PR

TABELA 1 - LOCALIZAÇÃO E ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SOLOS DA ÁREA 1

Amostra	Perfil	Profundidade	Horizonte	Coordenada Geográfica		Material de Origem
		cm		Latitude	Longitude	
1	1	0 -15	A	24°40'57" S	48°55'06"W	Mármore calcítico
2		15 – 25	AB			Mármore calcítico
3	2	0 – 15	A1	24°40'58" S	48°55'04"W	Mármore calcítico
4		15 – 25	A2			Mármore calcítico
5	3	0 – 10	A	24°40'58"S	48°55'07"W	Mármore calcítico
6		10 – 25	AC			Mármore calcítico

FONTE: Adaptado de (BATISTA et al., 2016)



## Área 2. Micaxisto e Filito

Na área 2 eram realizadas atividades de mineração onde havia a remoção e o transporte da galena para a fábrica localizada nas proximidades da área 1 (FIGURAS 1 e 2). Devido às atividades de mineração, o terreno desta área foi intensamente modificado pelos processos de aterros e cortes de grandes volumes de solo e rochas. Por esta razão, os solos desta área não possuem classificação devido essa intensa modificação (ação antrópica) do terreno o que promoveu a destruição dos horizontes pedogenéticos.

Em virtude da presença de solos rasos, foram coletadas apenas as camadas mais superficiais (0 a 20cm) (TABELA 2). Os pontos 7 – 8 e 10 – 11 foram coletados em apenas uma coordenada geográfica por posição, devido à proximidade das amostras no local.

TABELA 2 - LOCALIZAÇÃO E ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SOLOS DA ÁREA 2

Amostras	Profundidade	Perfil	Horizonte	Coordenada Geográfica		Material de Origem
	cm			Latitude	Longitude	
7	Superficial	4	-	24°50'20"S	49°00'11"W	Filito - micaxisto
8	Superficial	5	-			Filito - micaxisto
9	Superficial	6	-	24°50'19"S	49°00'11"W	Filito - micaxisto
10	Superficial	7	-	24°50'18"S	49°00'12"W	Filito - micaxisto
11	Superficial	8	-			Filito - micaxisto

FONTE: adaptado de (BATISTA et al., 2016)

## Londrina

O município de Londrina está localizado no terceiro planalto do estado Paraná e está modelado em rochas da formação Serra Geral, formada no período Jurássico - Triássico há 140 mil anos, o qual é constituído por extensos derrames de lava básica (basalto) (MINEROPAR, 2006). Segundo a classificação de KÖPPEN, Londrina possui clima tipo Cfa, ou seja, clima subtropical úmido com chuvas em todas as estações, podendo ocorrer secas durante o inverno. A temperatura média no mês

mais frio fica abaixo de 18°C, e a temperatura média no mês mais quente permanece acima de 22°C (ITCG, 2008).

De um modo geral, em Londrina podem ser encontrados: LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico e Distroférico; NITOSSOLO VERMELHO Eutroférico; NEOSSOLOS LITÓLICOS Eutróficos (EMBRAPA, 2007). Para este trabalho foi coletado o horizonte Bw1 de um LATOSSOLO VERMELHO Eutroférico típico (LVef) (TABELA 3).

#### São José dos Pinhais

O município está situado no Primeiro Planalto paranaense, mais especificamente na região metropolitana de Curitiba – PR, dispondo de uma área total de 946,435 km<sup>2</sup> (IBGE, 2019). Está área possui clima Cfb onde o verão é mais úmido que o inverno e as chuvas são abundantes e bem distribuídos ao longo de todo o ano. A temperatura média anual é de 20°C (ITCG, 2008). Geologicamente, os domínios de Curitiba envolvem uma associação de migmatitos, granitos de anatexia e outras inclusões de baixo metamórfico (MINEROPAR, 2006).

São José dos Pinhais possui diversos tipos de solos como: LATOSSOLOS BRUNOS Ácricos e Distróficos, LATOSSOLOS VERMELHOS Distróficos, GLEISSOLOS MELÂNICOS Indiscriminados, ARGISSOLOS VERMELHO-AMARELOS Distróficos, CAMBISSOLOS HÁPLICOS Tb Distróficos, entre outros (EMBRAPA, 2007). Para este trabalho foi selecionado o horizonte Bi de um CAMBISSOLO HÚMICO Alítico típico (TABELA 3).

TABELA 3 - LOCALIZAÇÃO E ALGUMAS PROPRIEDADES DOS SOLOS DA ÁREA DE SÃO JOSÉ DOS PINHAIS E LONDRINA

Amostras	Profundidade	Horizonte	Coordenada Geográfica		Material de Origem
	cm		Latitude	Longitude	
12	15 - 95	Bw1	23°32'25"S	51°10'39"W	Basalto
13					
14	38 - 60	Bi	25°35'32"S	49°03'47"W	Granito / Gnaisse
15					

FONTE: adaptado de (BATISTA et al., 2016)

## 2.2 CRITÉRIOS PARA SELEÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM

As áreas de Adrianópolis foram selecionadas por representar dois materiais de origens distintos e por terem elevados teores de metais pesados (principalmente Pb) em condições naturais. Esta escolha buscou verificar a presença de metais pesados em formas menos solúveis (ocorrência natural) e se estes metais seriam solubilizados e ressorvidos pelos materiais amorfos formados durante as extrações ácidas com EPA 3051A e AR.

Os solos de Londrina e São José dos Pinhais apresentam baixos teores naturais de metais pesados. A escolha de duas áreas nessa situação visou representar duas mineralogias distintas da fração argila: Latossolo de Londrina – oxídico e Cambissolo de São José dos Pinhais – caulínítico. De acordo com Silva et al., (2008), o horizonte Bi do Cambissolo originado de granito/gnaiss apresenta a seguinte composição mineralógica da fração argila ( $\text{g kg}^{-1}$ ): caulinita - 683; gibbsita - 76; goethita - 66. A fração argila do Latossolo originado de Basalto apresenta os seguintes teores de hematita e goethita ( $\text{g kg}^{-1}$ ): 213,1 e 0,0 (HANKE et al., 2015). Ainda, segundo estes autores, foi identificado reflexão de alta intensidade da gibbsita (002) em 0,485 nm, muito mais intenso que o pico da caulinita (001) em 0,72 nm, o que certifica o caráter oxídico desse solo.

A contaminação destes dois solos com fontes solúveis de Pb e As em laboratório visou verificar se a mineralogia da fração argila influencia na natureza e quantidade de materiais amorfos formados nas extrações ácidas e a intensidade das possíveis re-adsorções desses poluentes.

A escolha de duas amostras para o Latossolo e duas amostras para o Cambissolo foi para representar a saturação isolada de Pb e As (adsorção não competitiva) (TABELA 3): amostras 12 e 14 – saturações com Pb e 13 e 15 – saturações com As.

## 2.3 PREPARO DE AMOSTRAS E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS SOLOS

Foi coletado cerca de 1 kg de amostra deformada em cada local selecionado. As amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira de malha 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA) e a análise granulométrica foi realizada pelo método da pipeta (GEE e BAUDER, 1986).

## 2.4 SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DO SOLO

Para o presente estudo foi utilizada apenas a fração argila dos solos para permitir o acompanhamento das variações mineralógicas com as extrações ácidas. O predomínio absoluto de quartzo (Adrianópolis e São José dos Pinhais) e magnetita (Londrina) nas frações areia e silte limitaria muito esse acompanhamento das variações mineralógicas com as extrações ácidas concentradas e com as extrações sequenciais de materiais amorfos.

Cerca de 20g de TFSA (três repetições) foram colocadas em contato com  $H_2O_2$  (30% v/v) em banho-maria a 70°C até o término da efervescência das suspensões. Este processo não foi realizado nas amostras 09 e 11 (área 2 – TABELA 2) com o propósito de obter, ao final, uma fração coloidal associada à argila mais matéria orgânica para checar também a influência da matéria orgânica na formação do material amorfo durante as extrações ácidas.

Para a separação das frações do solo, após a remoção das matéria orgânica (exceto amostras 9 e 11), as amostras passaram por processo de dispersão com solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A fração areia ficou retida em uma peneira de malha 0,053 mm e as frações silte e argila mais matéria orgânica (esta última apenas para as amostras 9 e 11) foram separadas pelo método de sedimentação segundo a Lei de Stokes (GEE e BAUDER, 1986). A fração argila e argila + matéria orgânica para as amostras 9 e 11 foram secas em estufa a 40 °C por 48 horas, moídas e passadas em peneira de malha de 0,2 mm. Essa fração foi usada em todas as análises seguintes.

## 2.5 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CARBONO ORGÂNICO DAS AMOSTRAS DE ARGILA MAIS MATÉRIA ORGÂNICA

Os teores de carbono orgânico das amostras 9 e 11 foram determinados por combustão em analisador elementar CNHS.

## 2.6 CONTAMINAÇÃO DAS AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA DO CAMBISSOLO E LATOSSOLO COM As E Pb EM LABORATÓRIO

Cerca de 10 g de argila do Latossolo e Cambissolo foram agitadas por duas horas em um agitador horizontal com 100 mL de solução de 30.000 mg. L<sup>-1</sup> de As e Pb em frascos separados (adsorção não competitiva).

Os sais utilizados para preparar as soluções foram nitrato de chumbo (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e arseniato de sódio heptahidratado (Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O). Para manter o As em sua forma aniônica principal (H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>), o pH da suspensão solo-solução foi ajustado para 6,0, utilizando solução de HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> antes do processo de agitação. Ao final da agitação, a suspensão foi centrifugada por 10 min a 5000 rpm e o sobrenadante descartado. As mostras saturadas com Pb e As foram colocadas separadamente no interior de uma membrana de diálise para remoção do excesso de Pb e As (lavagem das formas solúveis de Pb e As) (FIGURA 3). As membranas ficaram imersas em água deionizada por três semanas, com trocas diárias da água de lavagem.

Ao final da lavagem do excesso de sais, as amostras foram retiradas das membranas de diálise e foram secas em estufa a 40°C por 48 horas. Após secagem, as amostras foram moídas e passadas em peneira com malha de 0,2 mm.

FIGURA 3 - DIÁLISE DAS AMOSTRAS DE ARGILA DO LATOSSOLO E CAMBISSOLO CONTAMINADAS COM As E Pb EM LABORATÓRIO



FONTE: Autora (2019)

## 2.7 MÉTODOS QUÍMICOS ÁCIDOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS

Durante as extrações os seguintes procedimentos foram realizados simultaneamente a todas as etapas: a) Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (18,2 MΩ.cm a 25°C - Millipore Direct-Q System) e após as extrações o material foi filtrado em papel de filtragem lenta (Whatman nº 542); b) O resíduo do papel de filtro foi lavado com cerca de 30 mL de água ultrapura e recuperado para pesagem e para extrações sequenciais de materiais amorfos; c) As massas secas das amostras iniciais e dos resíduos dos papéis de filtro foram pesadas em balança de precisão de quatro dígitos; d) A determinação dos teores de Al, Si, Fe, As, Pb, Cu, Ba e P dos extratos que passaram pelo papel de filtro foi feita por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) com nebulizador GROOVE; e) Foram realizadas 10 extrações com Água Régia e com EPA 3051A para obter quantidade suficiente de resíduo para as análises de materiais amorfos.

### 2.7.1 Água Régia (AR) (HNO<sub>3</sub>/HCl 1:3) – teores pseudo-totais de elementos (BERROW e STEIN, 1983)

Sub-amostras de 0,5 g de argila e argila + matéria orgânica foram pesadas em tubos de digestão de vidro. Após a adição de 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, os tubos foram mantidos em bloco digestor por 15 min a 110°C. Os tubos foram removidos do bloco e deixados para arrefecer durante 10 min. Após a adição de 3 mL de HCl concentrado, os tubos foram recolocados no bloco digestor a 110°C por 10 min e após progressivos aumentos de temperaturas os tubos foram mantidos no bloco por 1 hora a 130 °C. Após o tempo estimado os tubos de digestão com as amostras + ácidos foram removidos do bloco para o resfriamento final.

### 2.7.2 EPA 3051A (HNO<sub>3</sub>/HCl - 3:1) - teores pseudo-totais de elementos (US. EPA, 1998)

Sub-amostras de 0,5 g de argila e argila + matéria orgânica foram transferidas para tubos de teflon na presença de 9 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 3 mL de HCl concentrado. Os tubos foram selados e mantidos em um forno de microondas (Mars



Xpress 6, CEM) por 8 min e 40 segundos para aumentar a temperatura para 175°C, esta temperatura foi mantida por um período adicional de 4 min 30 segs.

### 2.7.3 Recuperação e análise dos resíduos das extrações

Os resíduos das extrações com Água Régia e EPA 3051A foram recuperados em recipientes plásticos, previamente tarados, usando jatos de água deionizada. Em seguida, os resíduos foram secos em estufa a 40°C por 48 horas e pesados para o cálculo da percentagem de material removido nas digestões.

## 2.8 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE MATERIAL AMORFO NOS RESÍDUOS DAS EXTRAÇÕES ÁCIDAS

Os resíduos das digestões ácidas, 3051A e AR foram submetidos a extrações sequenciais com Oxalato de Amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup> (OA) e NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O método OA tem a capacidade de dissolução de materiais não cristalinos, como Alofana e Imogolita, e óxidos de Fe, Al e Mn de baixa cristalinidade (JACKSON et al., 1986). Já o ataque no resíduo da extração com OA, foi com NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> que tem a capacidade de dissolver hidróxidos de Al de baixa cristalinidade e camadas de Al-O-Si e Si-O (sílica opalina) amorfas que resistiram à extração prévia com OA (POGGERE et al., 2016).

### 2.8.1 Extração com OA

Foram pesadas cerca de 0,5 g dos resíduos das extrações EPA 3051A e água régia em tubos de centrifuga (peso inicial) revestidos com papel-alumínio. Após a adição de 12,5 mL da solução de oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup> pH 3 (JACKSON et al., 1986), os tubos foram agitados, em agitador circular, por 2 horas. A suspensão foi centrifugada por 10 min a 5000 rpm e o sobrenadante coletado para determinação dos teores de Al, Si, Fe, As e Pb por ICP-OES. Lavou-se o resíduo duas vezes com 30 mL de Carbonato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 0,5 mol L<sup>-1</sup> e uma vez com 30 mL de água ultrapura. Após a remoção do excesso de sais, as amostras contidas nos tubos de centrifuga foram secas e pesadas para determinação do peso final. A percentagem de materiais amorfos foi obtida pela diferença entre o peso seco inicial e final da

amostra. As amostras secas foram moídas e passadas em peneira de 0,2 mm de malha (SCHWERTMANN, 1979).

#### 2.8.2 Extração com NaOH

Cerca de 0,3 g de resíduo do OA foram homogeneizados com 30 mL de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A suspensão foi aquecida a 90°C durante 30 min em banho-maria. Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 10 min a 5.000 rpm e o sobrenadante coletado para determinação dos teores de Al, Si, Fe, As e Pb por ICP-OES. Lavou-se o resíduo duas vezes com 30 mL de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e uma vez com 30 mL de água ultrapura. Após a remoção do excesso de sais, as amostras contidas nos tubos de centrifuga foram secas e pesadas para determinação do peso final. A percentagem de materiais amorfos foi obtida pela diferença entre o peso seco inicial e final da amostra. As amostras secas foram moídas e passadas em peneira de 0,2 mm de malha (JACKSON et al., 1986, modificado por MELO et al., 2002a, 2002b).

#### 2.9 DIFRATOMETRIA DE RAO X (DRX) E DIFRATOMETRIA DIFERENCIAL DE RAO X (DDRX)

Para acompanhar as variações mineralógicas, argila sem tratamento (natural), parte dos resíduos de extrações ácidas (3051A e Água Régia) e das extrações sequenciais (OA e NaOH) foram analisados por DRX. As amostras foram montadas em placas perfuradas (amostras em pó) e analisadas em goniômetro vertical, com velocidade de 0,5° 2 $\theta$  min<sup>-1</sup> e amplitude de 2 a 50° 2 $\theta$ . O difratômetro, equipado com tubo de Níquel (Ni) e utilizando radiação CuK $\alpha$ , foi operado a 40 mA e 40 kV.

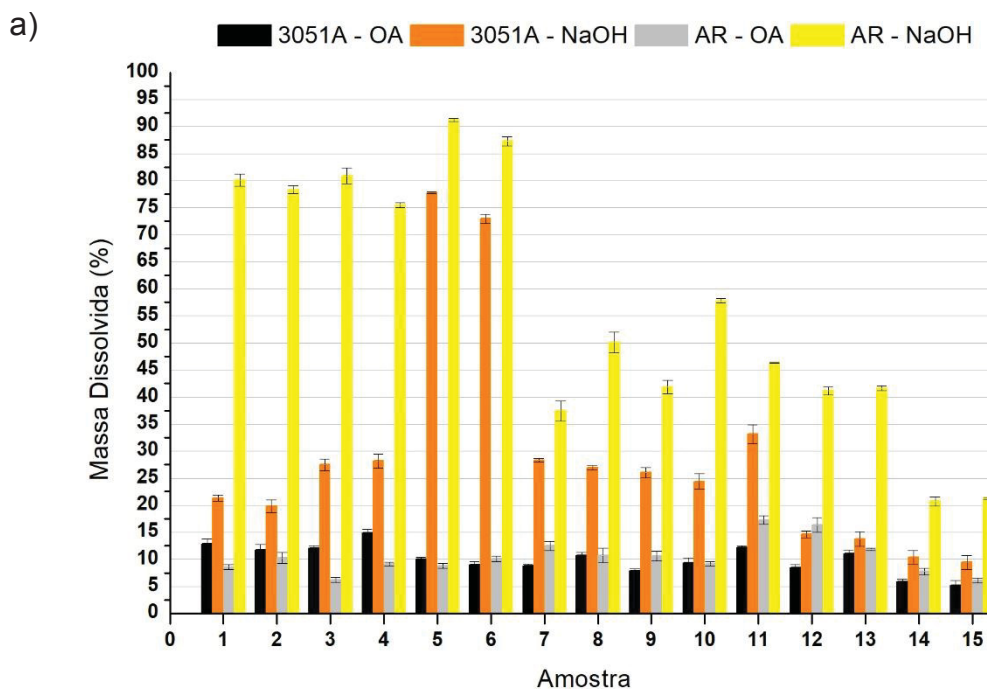
Os picos dos minerais mais cristalinos (caulinita, hematita, etc...) foram totalmente ou parcialmente eliminados pela DDRX, subtraindo a intensidade dos picos dos difratogramas após a extração com OA da intensidade dos picos dos difratogramas após a extração com NaOH. Com a eliminação matemática dos picos dos minerais mais cristalinos consegue-se perceber as reflexões de baixa intensidade e difusas (alta largura a meia altura) dos minerais amorfos (POGGERE et al., 2016).

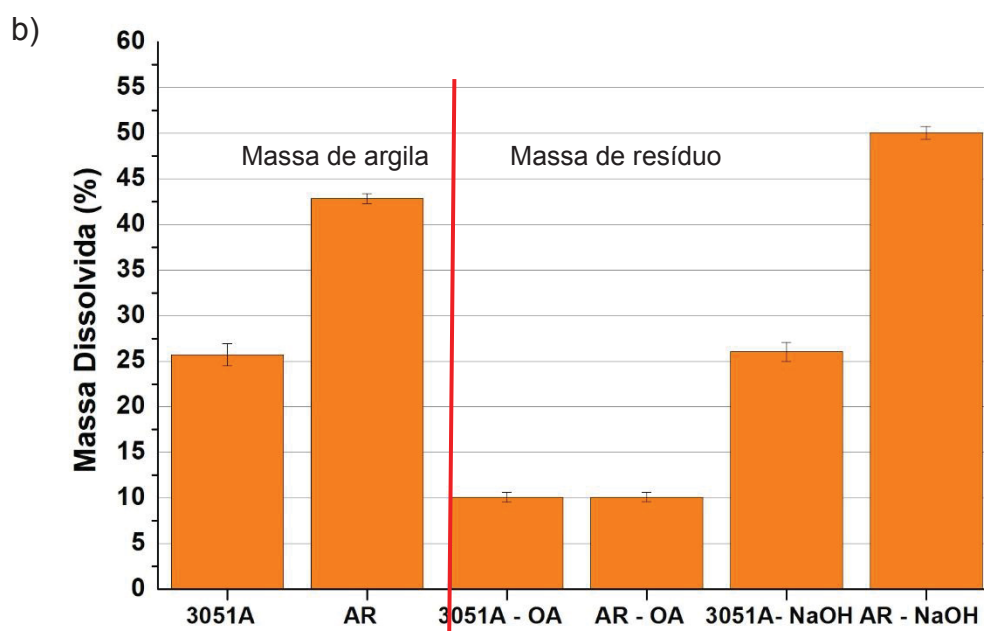
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 REMOÇÕES DE MASSA E PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DOS RESÍDUOS COM AS EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS DE MATERIAIS AMORFOS (OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH)

Em termos médios de todas as amostras, a extração com AR remove mais massa de amostra em relação a extração com 3051A (FIGURA 4b). As remoções em massa das amostras de argila com as extrações 3051A e AR foram discutidas por Melo et al. (2016). Segundo estes autores, quanto mais oxídica a fração argila, maior a percentagem de massa de amostra é removida, mostrando a grande eficiência das extrações 3051A e AR na dissolução de óxidos de Al (Gibbsita) e Fe (hematita e goethita). Já a extração de caulinita pelo 3051A e AR é limitada a partículas mais finas (menor dimensão *c*), partículas menores nas dimensões *a-b* e com menor cristalinidade.

FIGURA 4 - PERCENTAGEM DE MASSA DISSOLVIDA COM AS EXTRAÇÕES.





LEGENDA: a) 3051A – OA e 3051A – NaOH: redução de massa do material sólido com as extrações sequenciais de amorfos (oxalato de amônio (OA) e NaOH) em relação a massa inicial de resíduo após 3051A; AR – OA e AR – NaOH: redução de massa com as extrações sequenciais de amorfos (OA e NaOH) em relação a massa inicial de resíduo após Água Régia (AR). b) percentagem média (15 amostras) de redução de massa de amostra pelas extrações com 3051A e AR (duas primeiras barras) e percentagens médias (15 amostras) das extrações com OA e NaOH em relação a massa inicial do resíduo 3051A e AR

Esse comportamento de extrações pode ser confirmado nos padrões de DRX (FIGURAS 5 a 13): i) picos de hematita, goethita e gibbsita são totalmente removidos pelo 3051A e AR; ii) manutenção e, ou aumento das intensidades dos picos da mica e caulinita.

Em média, 10% dos resíduos do 3051A e AR são formados por materiais amorfos extraídos pelo OA e 27% e 50% dos resíduos do 3051A e AR, respectivamente, foram solubilizados pelo NaOH (FIGURA 4b). Portanto, os resíduos do 3051A e AR eram compostos, em média, por 37% e 60% de materiais amorfos, o que comprova os dados de Melo et al. (2016) sobre a intensa formação de artefatos amorfos durante as extrações ácidas de elementos pseudo-totais. O OA tem a capacidade de dissolução de materiais não cristalinos, como Alofana e Imogolita, e óxidos de Fe, Al e Mn de baixa cristalinidade (JACKSON et al., 1986). Já o ataque do resíduo da extração por OA (extração sequencial) com NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> tem a capacidade de dissolver hidróxidos de Al de baixa cristalinidade e camadas de Al-O-Si e Si-O (sílica opalina) amorfas que resistiram à extração prévia com OA (POGGERE et al., 2016). Essas diferenças de capacidade de extração do OA e NaOH sugerem a

formação preferencial de materiais amorfos formados por Si e pela combinação de Si e Al (aluminossilicatos) em detrimento a óxidos de Fe e Al.

Na análise individual das amostras, a quantidade de material amorfo nos resíduos do 3051A e AR se aproxima de 100% (FIGURA 4a): amostra 5, extração com 3051A – OA-10% + NaOH-77% – total de amorfo 87%; amostra 5, extração com Água Régia – OA-7% + NaOH-92% – total de amorfo 99%. Na amostra 5 houve a formação mais intensa de pico difuso (grande largura a meia altura) em torno de 0,5 nm após as extrações com 3051A e, principalmente, após a extração com AR (FIGURA 7). Esse padrão de difração é característico do predomínio de material amorfo na amostra (SIMAS et al., 2006; POGGERE et al., 2016). Mesmo após a extração do resíduo com OA o pico difuso foi mantido para ambos os resíduos (3051A e AR). Como o material amorfo é mais solúvel pela solução básica (3051A-77% e AR-92%), após a extração com NaOH, os picos dos minerais cristalinos voltaram a aparecer, ou seja, a fração residual concentrada (3051A-13% e AR-1%), virtualmente livre de materiais amorfos, foi submetida, novamente, ao DRX. Para conseguir material suficiente para difração em pó (em torno de 0,25 g) no resíduo após NaOH foi preciso repetir todo o processo de extrações 10 vezes.

A amostra 6 apresentou comportamento semelhante à amostra 5, com intensa formação de material amorfo nos resíduos do 3051A e AR (FIGURA 4a) e padrão de DRX compatível com grande ocorrência de material amorfo (FIGURA 8). Esses dois solos, formados a partir de metacalcário (área 1 de Adrianópolis), apresentaram os picos mais intensos de esmectita e calcita na argila natural. O 3051A e a AR dissolveram a esmectita (ausência de reflexões basais em 1,4 nm nos resíduos do 3051A e AR). A maioria da esmectita está na argila fina (MELO et al., 2009), o que facilita a sua dissolução por meio de ácidos concentrados. Após a extração com NaOH nos resíduos do 3051A e AR surgiu uma reflexão em  $6,34^\circ 2\theta$  e  $6,46^\circ 2\theta$ , característico de interestratificado esmectita-caulinita. De acordo com Melo et al. (2016) apenas os cristais maiores de esmectita resistem as extrações com 3051A e AR. Todas as amostras da área 1 (metacalcário), com picos característicos de esmectita na fração argila, apresentaram alta remoção de massa do resíduo com a extração com NaOH (FIGURA 4a). Isto faz com que solos com maiores teores de esmectita favoreçam a formação de materiais amorfos durante as extrações pseudo-totais, pela maior liberação de Si e Al. Esse problema analítico de formação de

material amorfo é possivelmente mais expressivo em solos de regiões temperadas, onde há maior ocorrência minerais 2:1.

Por outro lado, o Cambissolo (mais caulínítico) foi o solo com menor formação de material amorfo (amostra 14 – Cambissolo saturado com Pb e amostra 15 – Cambissolo saturado com As) para ambas as extrações com 3051A e AR (FIGURA 4a). A saturação com Pb ou As não promoveu mudanças na quantidade de material amorfo. Como o 3051A e a AR não são eficientes na extração de caulinita (MELO et al., 2016), houve pouca liberação de Si e Al para a formação de material amorfo. Isto pode ser observado no padrão de DRX das amostras 14 e 15, com menor evidência de formação de materiais amorfos (FIGURAS 12 e 13).

A presença de matéria orgânica na fração argila não causou variações na formação de material amorfo nos resíduos do 3051A e AR. As amostras 9 e 11 (únicas com fração combinada argila + matéria orgânica) apresentaram o mesmo comportamento de redução de massa de amostras submetidas a extrações sequenciais de materiais amorfos em relação as demais amostras da área 2 de Adrianópolis (amostras 7, 8 e 10) (FIGURA 4a). Os teores de carbono orgânico nas amostras 9 e 11 foram 44 e 36 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

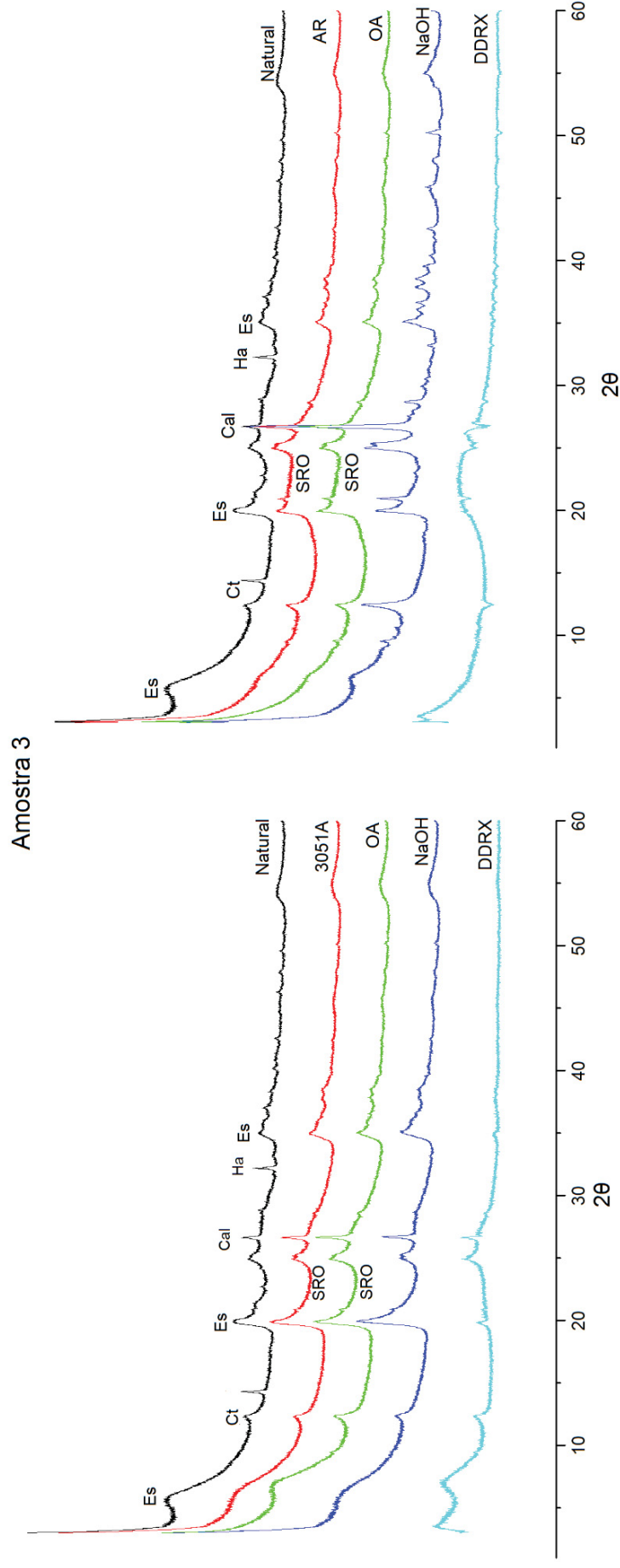
A formação de material amorfo-OA foi relativamente constante entre as amostras (FIGURA 4a), independente da mineralogia da argila dos solos. Tomando os dois extremos como exemplo, Latossolo oxidídico (amostras 12 e 13) e Cambissolo Caulínítico (amostras 14 e 15) a variação máxima de amorfo foi de 7% de massa de resíduo da AR removida pelo OA (amostras 12 e 15). A fração argila apresentou picos intensos de Gibbsita e Hematita, que foram totalmente dissolvidos pelas extrações 3051A e AR (FIGURA 10 e 11). Então, mesmo com a grande diferença de liberação de Fe e Al entre as amostras, pode-se concluir que a capacidade de formação de minerais amorfos-OA se limita a aproximadamente 10% (FIGURA 4a, b).

Uma outra forma de evidenciar a formação de material amorfo é a difração diferencial de raios X (DDRX) (FIGURAS 5 a 13). Quando a quantidade destes materiais não é predominante na amostra, as difrações dos minerais cristalinos se sobrepõem e mascaram a formação de pico difuso em torno de 0,5 nm, característico da formação de imogolita (PARFITT, 1990; DAHLGREN, 1994; POGGERE et al., 2016). Tomando o resíduo do 3051A da amostra 10 como exemplo (FIGURA 9), ao subtrair as intensidades dos picos dos minerais cristalinos após a extração com NaOH do resíduo após OA (NaOH-OA) torna-se clara a formação do pico difuso em 0,5 nm.



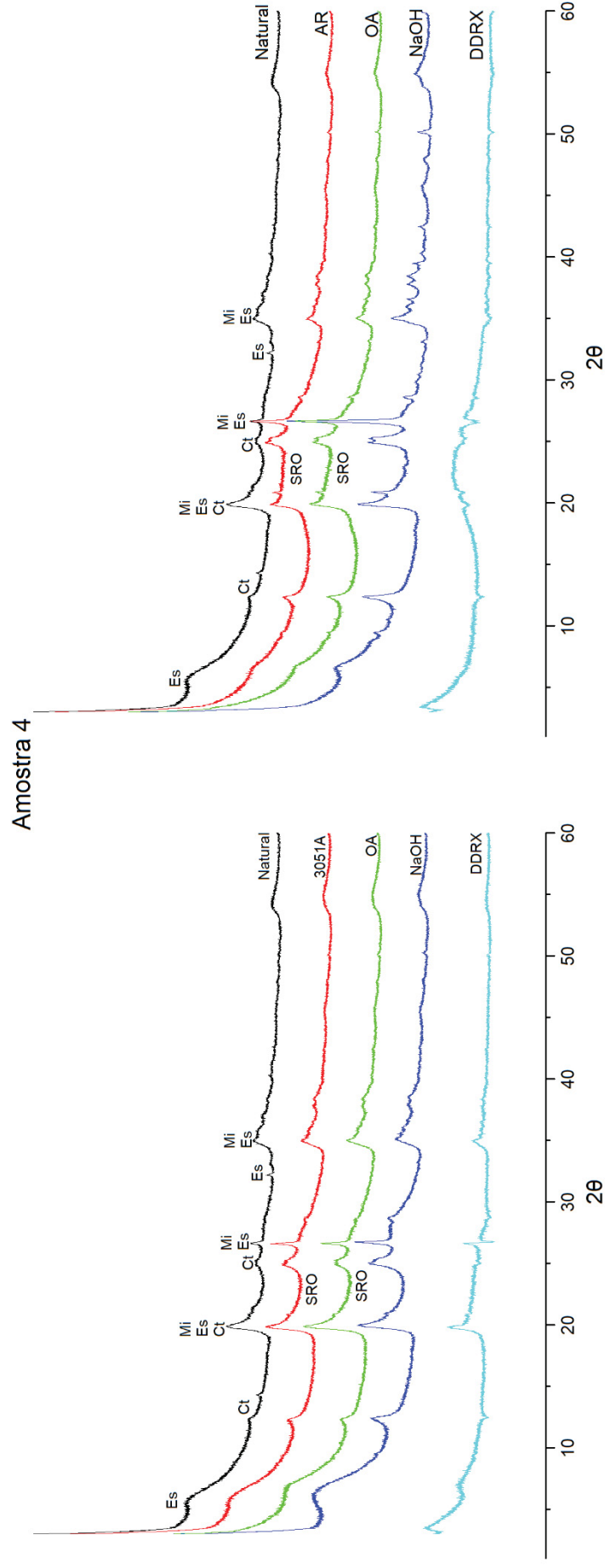
Com a eliminação matemática dos picos dos minerais cristalinos tem-se o padrão residual de difração dos materiais amorfos (DDRX). De maneira geral, a formação mais clara do pico difuso do material amorfo ocorreu nas extrações com AR (formação mais intensa de material amorfo – FIGURA 4a). No Cambissolo Caulinítico (amostras 14 e 15), mesmo usando a DDRX, não foi possível observar a difração característica de material amorfo (FIGURAS 12 e 13).

FIGURA 5 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO  $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 3 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), O OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS (DDR) (NaOH MENOS OA).



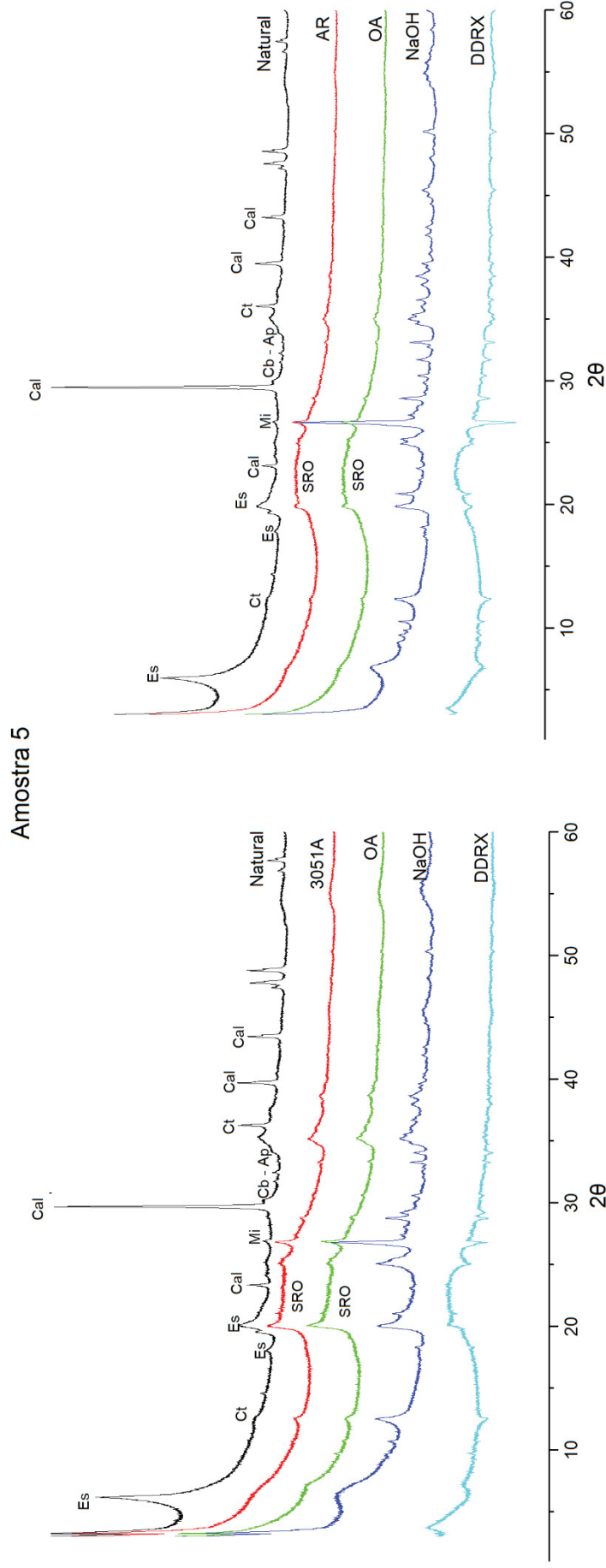
LEGENDA: Es: Esmectita, Ct: Caulinita, Cal: Calcita, Ha: Halita, SRO: material amorfo (Imogolita).

FIGURA 6 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO  $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 4 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRXX) (NaOH MENOS OA).



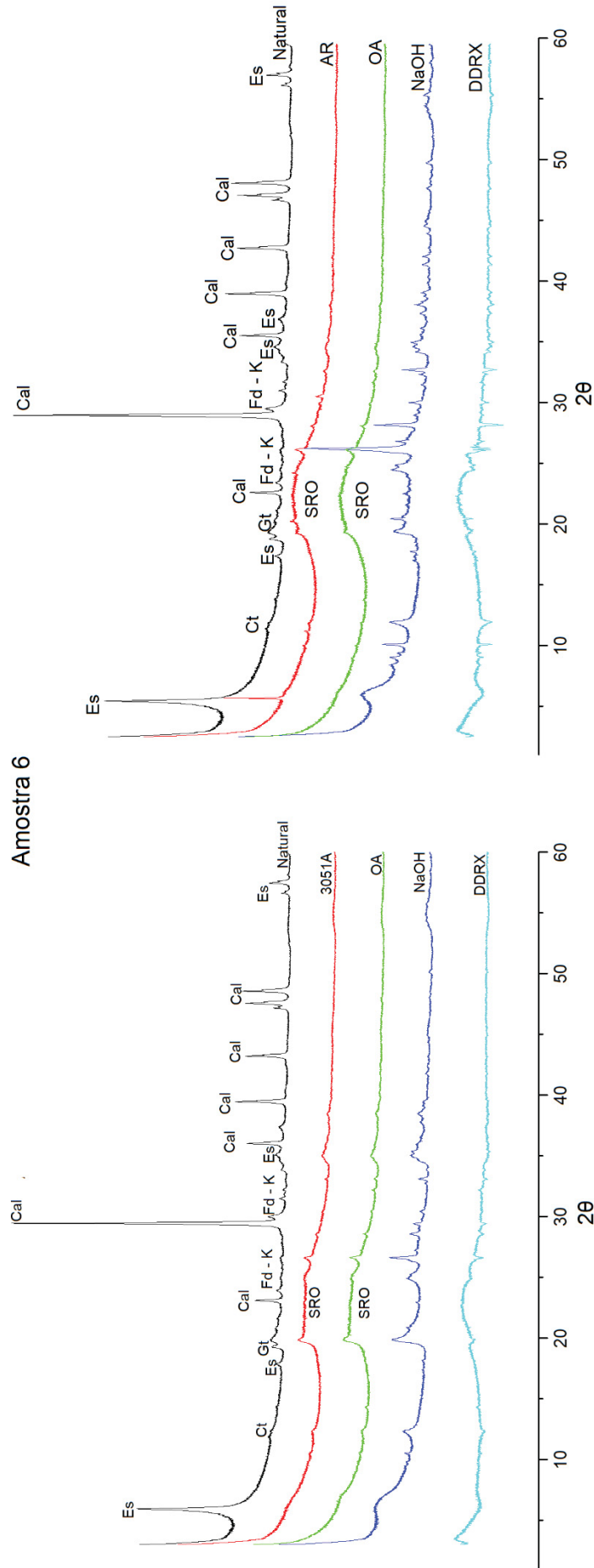
LEGENDA: Es: Esmerectita, Ct: Caulinita, Cal: Calcita, Ha: Halita, SRO: material amorfo (Imogolita).

FIGURA 7 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO  $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 5 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRXX) (NaOH MENOS OA).



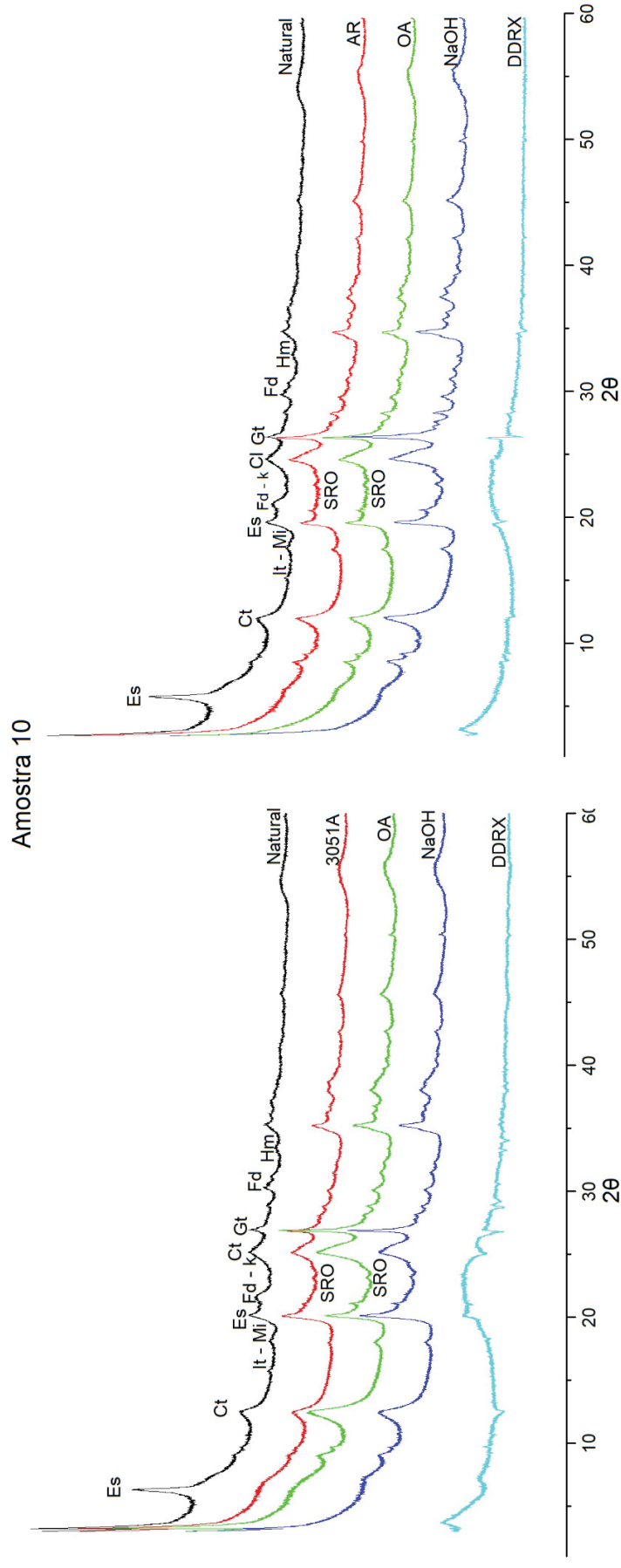
LEGENDA: Es: Esmectita, Ct: Caulinita, Cal: Calcita, Mi: Mica, Cb – Ap: Carbonato - Apatita SRO: material amorfo (Imogolita).

FIGURA 8 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO  $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 6 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRXX) (NaOH MENOS OA).



LEGENDA: Es: Esmeralda, Ct: Caulinita, Cal: Calcita, Gt: Goethita, Fd – K: Feldspato Potássico, SRO: material amorfo (Imogolita).

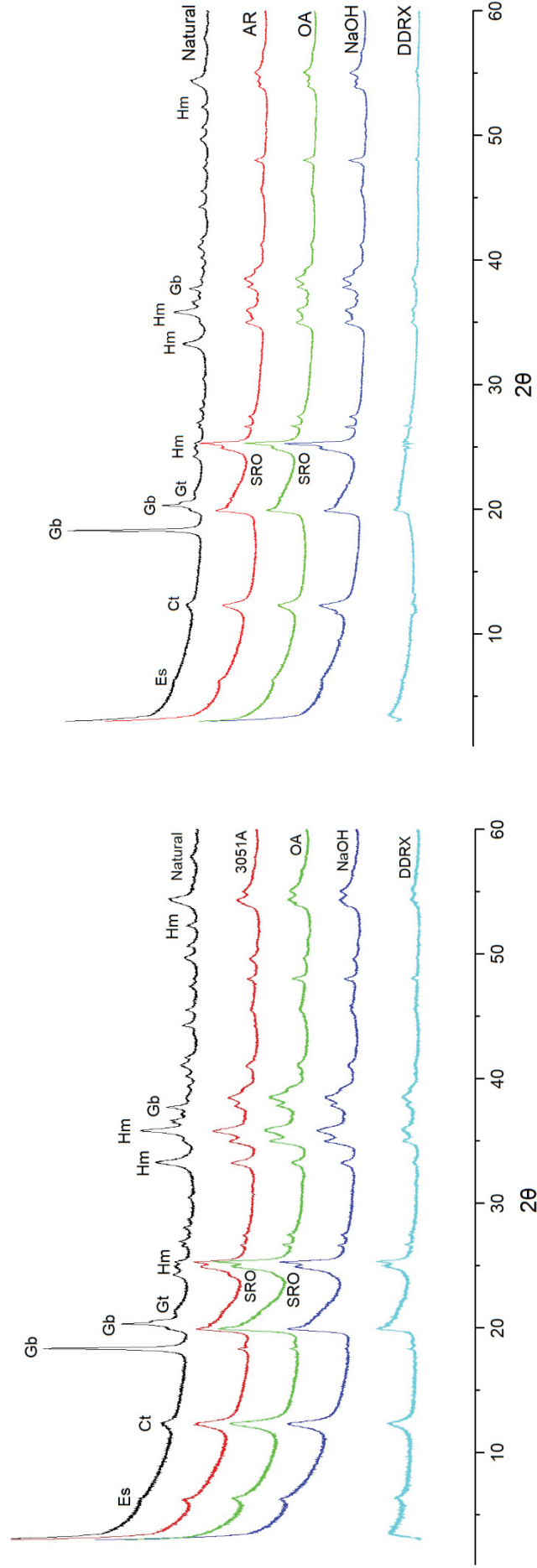
FIGURA 9 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO  $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 10 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRXX) (NaOH MENOS OA).



LEGENDA: Es: Esmerectita, Ct: Caulinita, It - Mi: Ilita - Mica, Cal: Calcita, Gt: Goethita, Fd - K: Feldspato Potássico, material amorfo (Imogolita).

FIGURA 10 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO  $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 12 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRX) (NaOH MENOS OA).

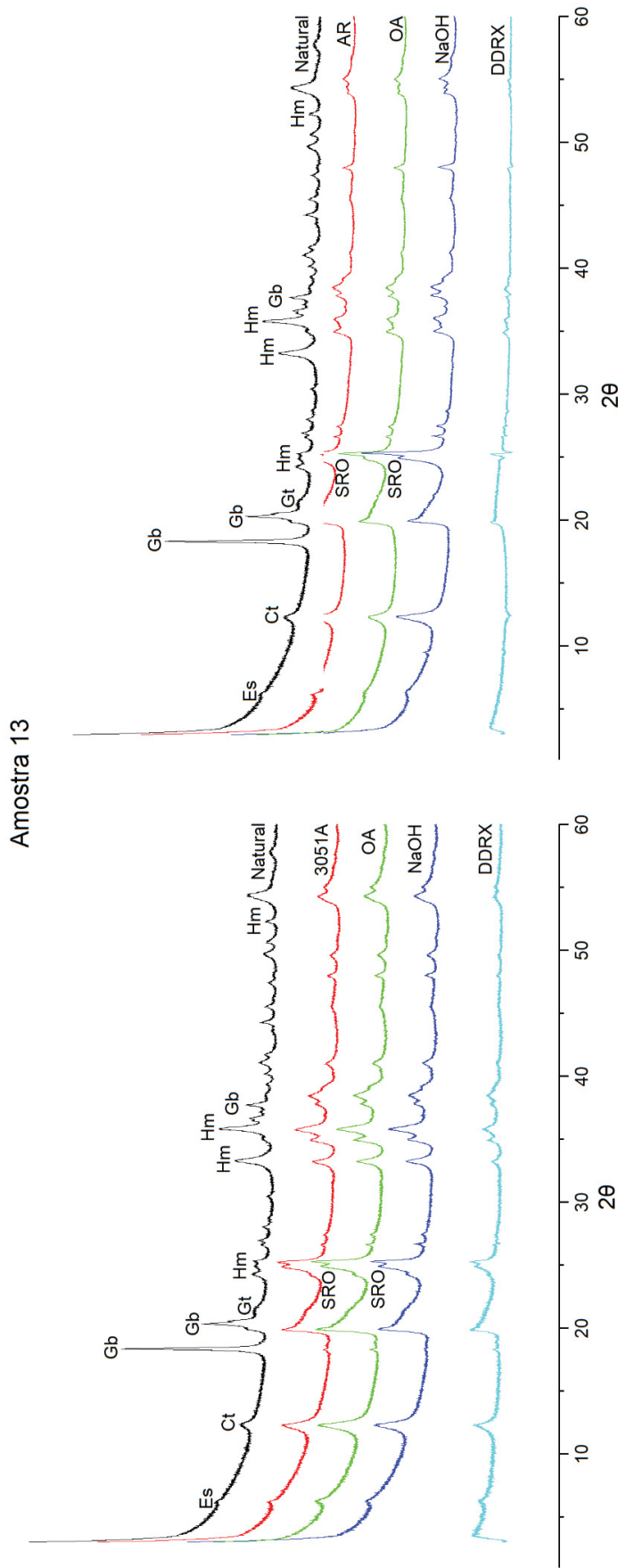
Amostra 12



LEGENDA: Es: Esmeclita, Ct: Caulinita, Gt: Goethita, Gb: Gibbsita, Hm: Hematita, SRO: material amorfo (imogolita).



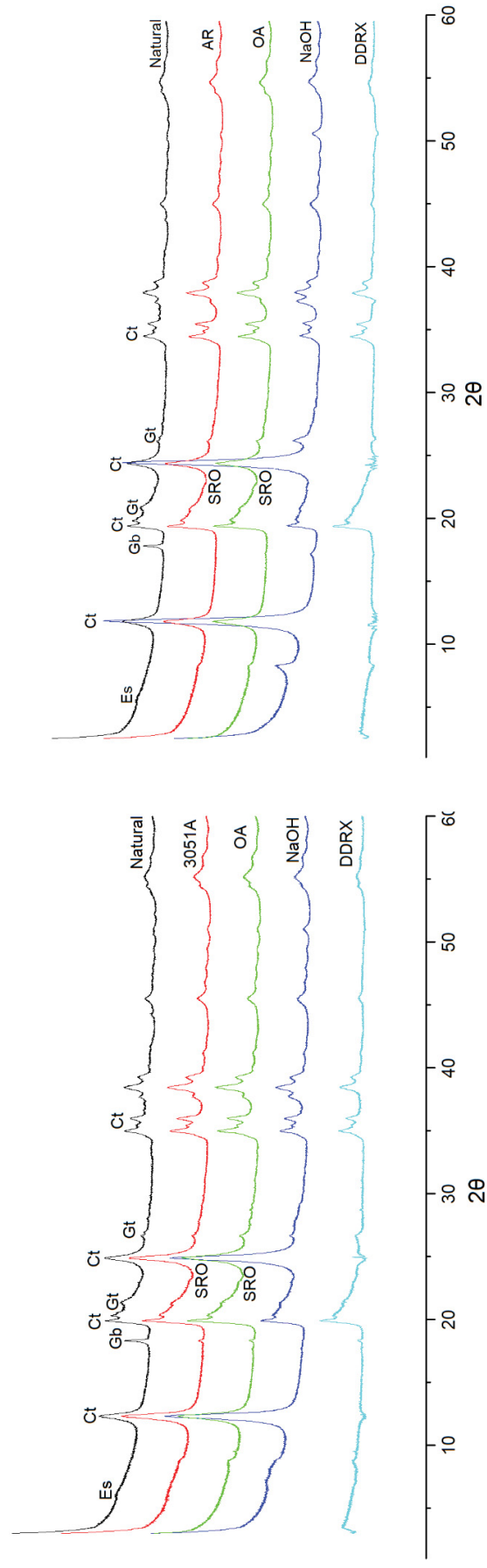
FIGURA 11 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO  $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 13 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NA  $\text{NaOH}$  OH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDR) (DDR-X) (NaOH MENOS OA).



LEGENDA: Es: Esmectita, Ct: Caulinita, Gt: Goethita, Gb: Gibbsita, Hm: Hematita, SRO: material amorfo (Imogolita).

FIGURA 12 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIÇÃO  $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 14 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDRXX) (NaOH MENOS OA).

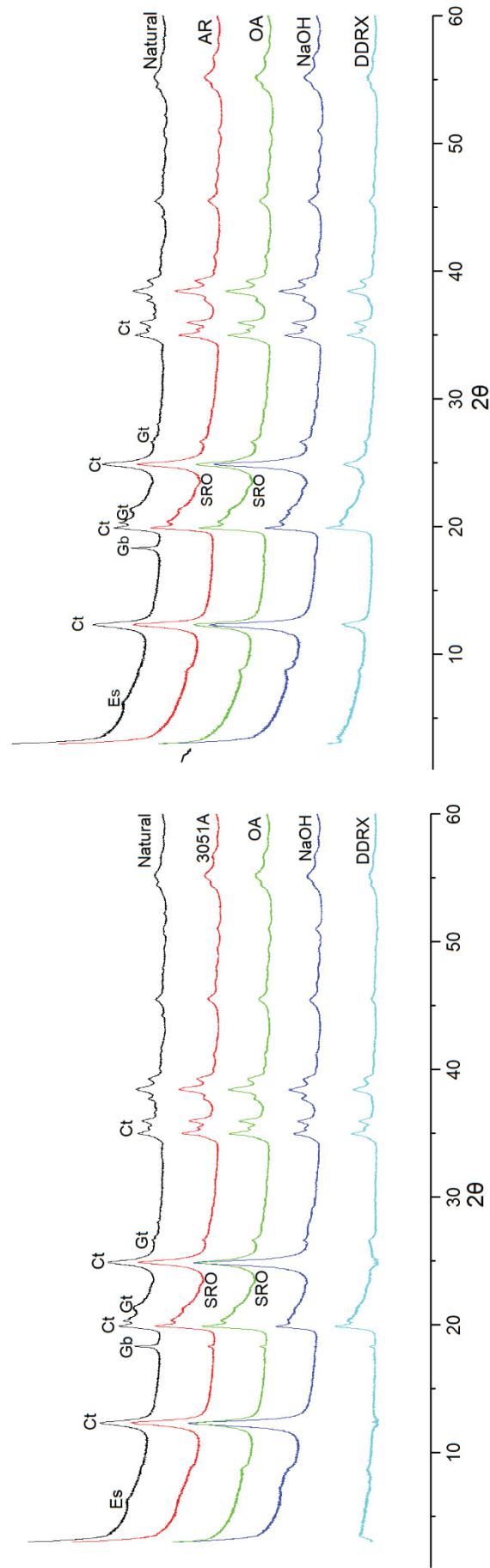
#### Amostra 14



LEGENDA: Es: Esmectita, Ct: Caulinita, Gb: Gibbsita, SRO: material amorfo (Imogolita).

FIGURA 13 - PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (RADIAÇÃO  $\text{CuK}\alpha$ ) DA FRAÇÃO ARGILA (NATURAL - SEM TRATAMENTO) DA AMOSTRA 15 E APÓS EXTRAÇÕES COM EPA 3051A, ÁGUA RÉGIA (AR), OXALATO DE AMÔNIO (OA) E NaOH E DIFRAÇÃO DIFERENCIAL DE RAIOS X (DDR-X) (NaOH MENOS OA).

Amostra 15



LEGENDA: Es: Esmectita, Ct: Caulinita, Gb: Gibbsita, Gt: Goethita, SRO: material amorfo (Imogolita).

### 3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS AMORFOS

Os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram superiores nas extrações com OA em relação a extração com NaOH (FIGURA 14b), o que foi compatível com a natureza de dissolução dos métodos analíticos. Com exceção das amostras 5, 13 e 15, os minerais amorfos-OA dos resíduos da AR foram mais ricos em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que os materiais amorfos-OA dos resíduos do 3051A. A saturação do Latossolo e do Cambissolo com As (amostras 13 e 15) e Pb (amostras 12 e 14) inverteu esse comportamento de formação de amorfo de Fe: amostras saturadas com Pb – maior teor de Fe na extração com OA; amostras saturadas com As – maior teor de Fe na extração com NaOH. A adsorção específica de As nos óxidos de Fe deve ter dificultado a extração desses materiais pelo OA.

A combinação de máxima extração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  amorfo pelo OA foi no resíduo do 3051A da amostra 10 (área 2 de Adrianópolis) ( $6,5 \text{ g kg}^{-1}$ ) (FIGURA 14b). Esse teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  amorfo representa 6% do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  extraído pelo 3051A (FIGURA 14c). A imobilização do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na forma de minerais amorfos (OA + NaOH) foi máxima de 8,5% (amostra 4) em relação ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  extraído pelo 3051A (FIGURA 14c) e 3,7% (amostra 6) em relação ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  extraído pela AR (FIGURA 14d).

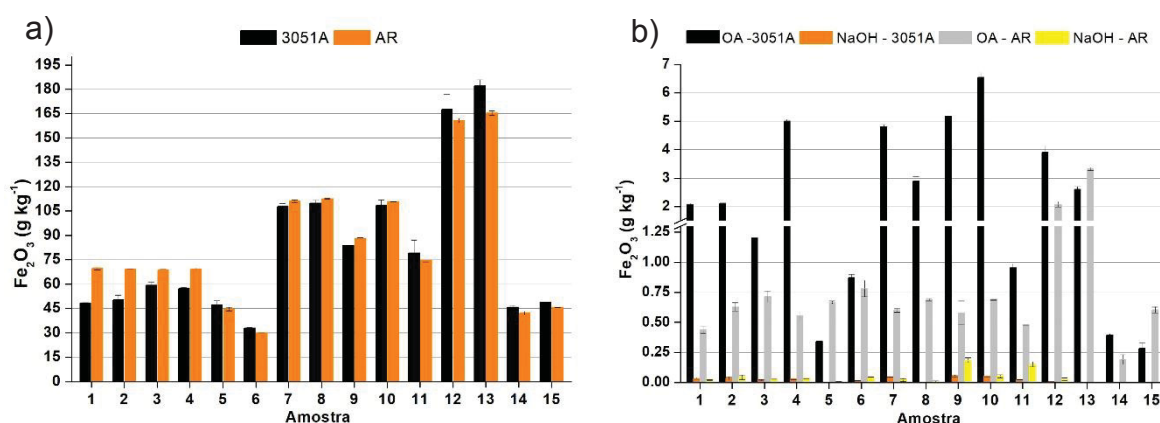
Com exceção das amostras 5 e 6, os teores de  $\text{SiO}_2$  extraídos pelo OA nos resíduos do 3051A e AR foram inferiores a  $2 \text{ g kg}^{-1}$  (FIGURA 14f). O óxido mais abundante formado na extração com OA foi o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com teor máximo de  $12 \text{ g kg}^{-1}$  no resíduo do 3051A da amostra 4 (área 1 de Adrianópolis). Esse teor representa 23% do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtido no 3051A (FIGURA 14k). O predomínio de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  extraídos pelo OA pode ser evidenciado na FIGURA 15. O material amorfo extraído pelo OA nos resíduos do 3051A e AR é constituído por  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ .

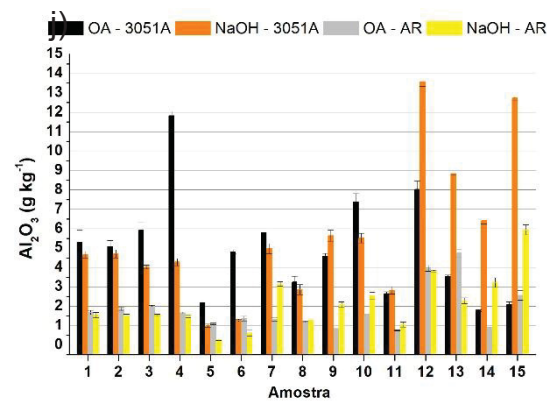
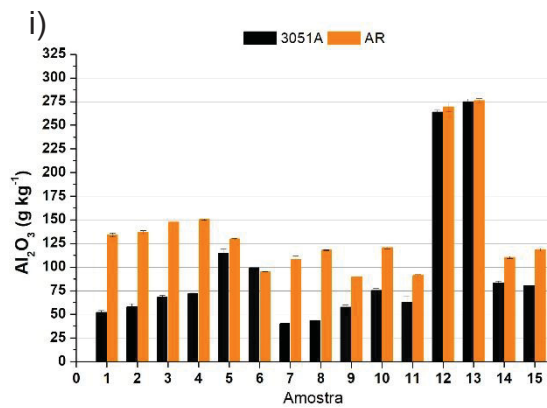
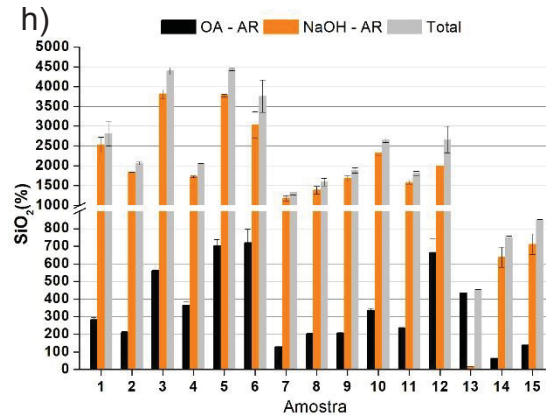
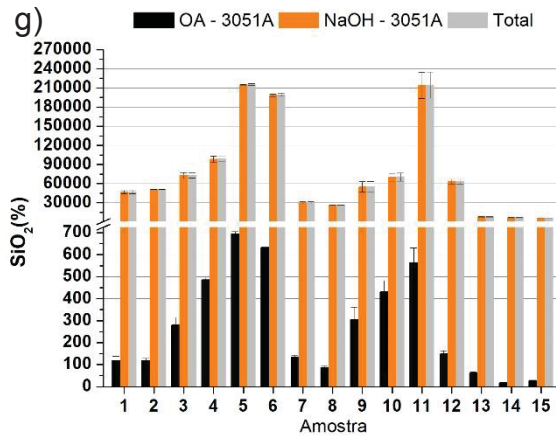
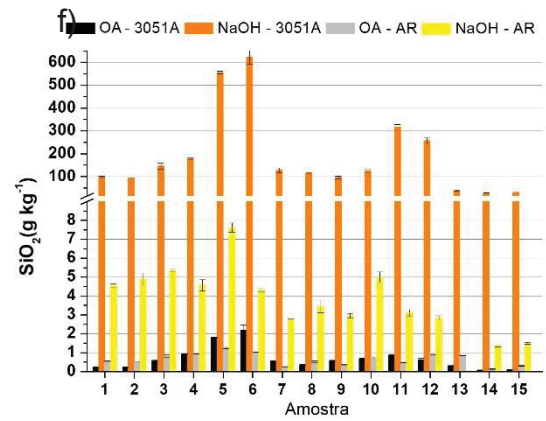
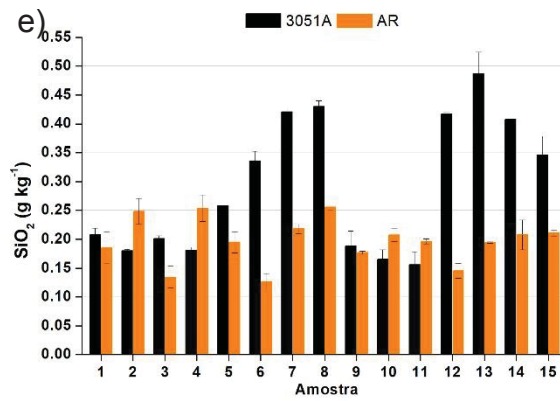
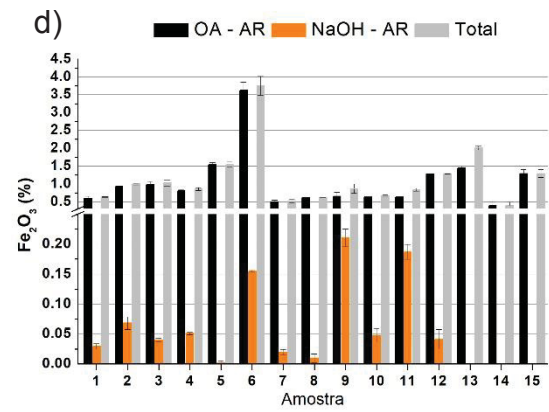
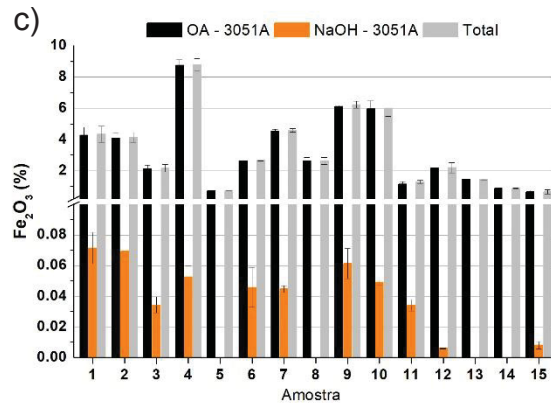
Já a composição do material extraído pelo NaOH é majoritariamente constituída de  $\text{SiO}_2$  (FIGURA 14f), seguido por quantidades muito inferiores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (FIGURA 14j). Os teores de  $\text{SiO}_2$  extraídos pelo NaOH no resíduo do 3051A foram superiores a  $500 \text{ g kg}^{-1}$  nas amostras 5 e 6 (FIGURA 14f), que apresentaram as maiores remoções de massa de resíduo por essa extração (FIGURA 4a). A relação Si/Al nas amostras 5 e 6 é superior a 400 (FIGURA 15b). Esse elevado acúmulo de  $\text{SiO}_2$  no material amorfo-NaOH é compatível com a dissolução de esmectita (mineral 2:1) nas amostras 5 e 6 (FIGURAS 7 e 8).

Melo et al. (2016) trabalharam com amostras de argila das áreas 1 e 2 de Adrianópolis e obtiveram teores totais de  $\text{SiO}_2$  (extração fluorídrica – EPA 3052) em torno de  $400 \text{ g kg}^{-1}$ . No presente estudo, os teores de  $\text{SiO}_2$  pseudo-totais (3051A e AR) oscilaram apenas entre  $0,15$  e  $0,45 \text{ g kg}^{-1}$  nas amostras de Adrianópolis (FIGURA 14e). A recuperação do  $\text{SiO}_2$  das extrações pseudo-totais ficou muito mais expressiva considerando os teores de  $\text{SiO}_2$  dissolvidos no resíduo do 3051A com NaOH ( $100$  a  $600 \text{ g kg}^{-1}$ ) (FIGURA 14f). Em relação aos teores totais de Melo et al. (2016), a recuperação de  $\text{SiO}_2$  da fração argila esmectítica (amostras 5 e 6) foi praticamente total com a associação da extração 3051A com a extração do amorfo do resíduo com NaOH. Esse comportamento reforça a elevada capacidade das extrações pseudo-totais em dissolver esmectita. Na amostra 5 o teor de  $\text{SiO}_2$  extraído pelo NaOH foi 2200 vezes superior ao teor de  $\text{SiO}_2$  extraído pelo OA (FIGURA 14g).

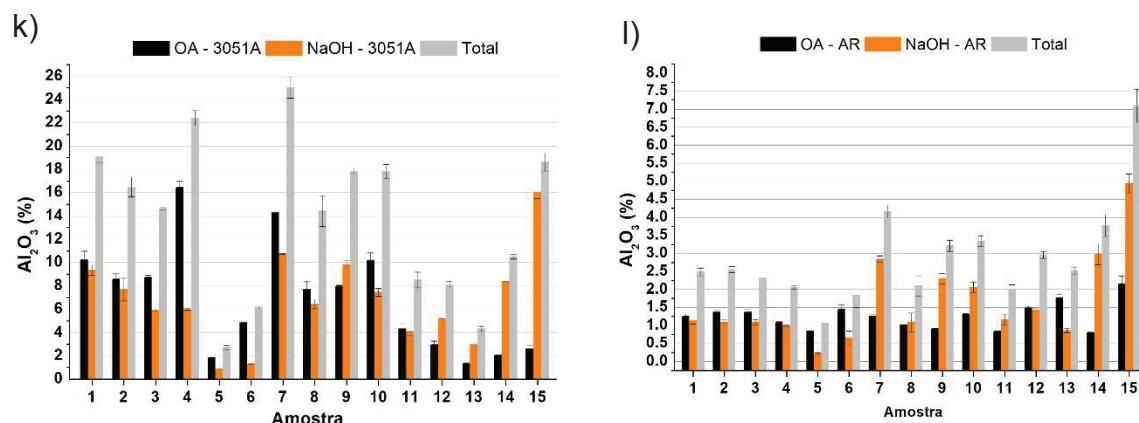
Já os teores de  $\text{SiO}_2$  extraídos pelo NaOH no resíduo da AR não ultrapassou  $8 \text{ g kg}^{-1}$  (FIGURA 14f). No sistema aberto da AR ocorre intensa perda de Si na forma de compostos voláteis (SILVA et al., 2013). A relação entre Si/Al do material amorfo-NaOH no resíduo da AR atinge o valor de 24 na amostra 5, muito inferior à relação do material amorfo-NaOH do resíduo do sistema fechado do 3051A na mesma amostra (470) (FIGURA 15).

FIGURA 14 - TEORES DE  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  E  $\text{Al}_2\text{O}_3$



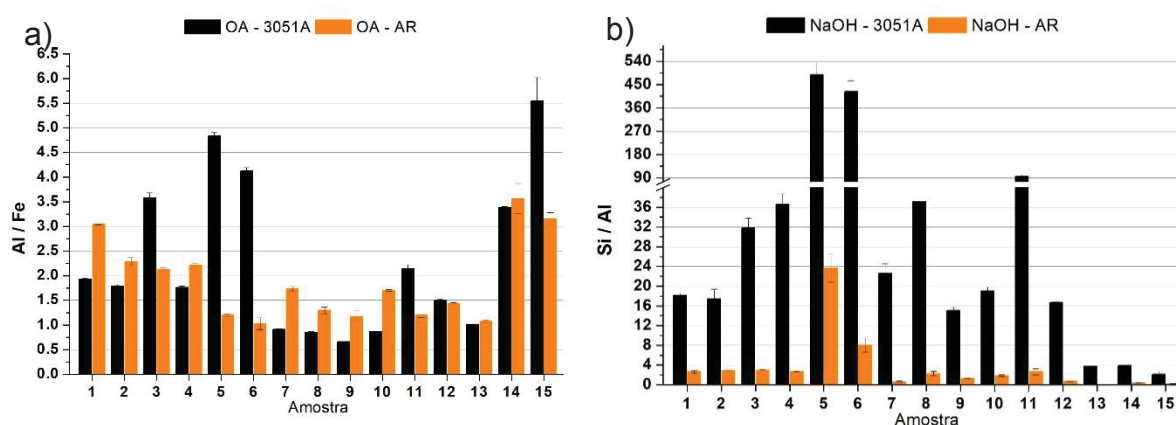






LEGENDA: Teores de  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  das extrações com 3051A e Água Régia (AR) (a, e, i, respectivamente), das extrações sequenciais com oxalato de amônio (OA) e NaOH nos resíduos do 3051A e AR (b, f, j, respectivamente) e percentagens relativas dos teores desses óxidos extraídos nas extrações sequenciais com OA e NaOH em relação aos teores extraídos no 3051A (c, g, k, respectivamente) e AR (d, h, l, respectivamente). Total = teor do óxido OA + NaOH

FIGURA 15 - RELAÇÕES ENTRE OS TEORES DE ELEMENTOS NAS EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS COM OXALATO DE AMÔNIO (OA) (a) e NaOH (b) NOS RESÍDUOS DO 3051A E ÁGUA RÉGIA (AR)

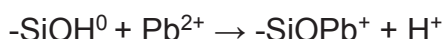
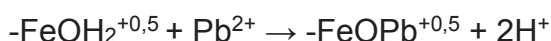
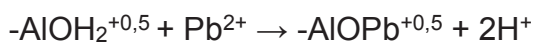


### 3.3 RESSORÇÃO DE ELEMENTOS CATIÔNICOS (Pb, Cu e Ba) NOS MATERIAIS AMORFOS

Os materiais amorfos-OA são constituídos por  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  e os amorfos-NaOH por  $SiO_2$ , e em menor quantidade por  $Al_2O_3$  (FIGURAS 15a e 15b). A mistura de HCl e  $HNO_3$  concentrados para a digestão reduz o pH da mistura solo/reagentes para valores inferiores a 1,0. Nessa faixa de pH tem-se a protonação e a seguinte distribuição de cargas nos grupos aluminol, ferrol e silanol reativos na superfície dos materiais amorfos:  $-AlOH_2^{+0,5}$ ;  $-FeOH_2^{+0,5}$ ;  $-SiOH^0$  (POGGERE et al., 2017) Nenhuma dessas configurações de carga permite a adsorção não específica (atração



eletrostática) de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Ba}^{2+}$ . Portanto, a adsorção desses metais na superfície dos materiais amorfos só pode ocorrer por adsorção específica com a troca de ligantes nos grupos ferrol, aluminol e silanol. Tomando o  $\text{Pb}^{2+}$  como exemplo, tem-se as seguintes reações:



A outra forma de associação é a substituição isomórfica (SI) do  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Ba}^{2+}$  durante a formação do material amorfo sob condições de alta pressão e temperatura (3051A) e alta temperatura (AR). Em condições de temperatura e pressão ambiente o limite teórico de diferença de raio iônico para viabilizar a substituição isomórfica é 35% (ZANARDO & MARQUES, 2009). Na Tabela 4 são apresentadas as relações de raios envolvendo os elementos em estudo. A substituição isomórfica mais favorável é do  $\text{Fe}^{3+}$  pelo  $\text{Cu}^+$  (diferença igual a 30%). Para as demais combinações seriam necessárias condições de altas pressões e temperaturas para viabilizar a SI. Devido ao menor raio iônico, as SI seriam mais limitadas nos tetraedros de  $\text{Si}^{4+}$ .

TABELA 4 - RELAÇÕES DE RAIOS DOS ELEMENTOS FORMADORES DOS MATERIAIS AMORFOS ( $\text{Al}^{3+}$  (0,057 nm),  $\text{Fe}^{3+}$  (0,067 nm) E  $\text{Si}^{4+}$  (0,039 nm)) COM OS ELEMENTOS ESTUDADOS ( $\text{Pb}^{2+}$  (0,132 nm),  $\text{Cu}^+$  (0,096 nm) E  $\text{Ba}^{2+}$  (0,143 nm)).

$\text{Fe}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ - 49%	$\text{Al}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ - 57%	$\text{Si}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$ - 70%
$\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^+$ - 30%	$\text{Al}^{3+}/\text{Cu}^+$ - 41%	$\text{Si}^{4+}/\text{Cu}^+$ - 59%
$\text{Fe}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ - 53%	$\text{Al}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ - 60%	$\text{Si}^{4+}/\text{Ba}^{2+}$ - 73%

O teor de Pb extraído pelo 3051A e AR atingiu  $30000 \text{ mg kg}^{-1}$  na amostra 7 (área 2 de Adrianópolis) (FIGURA 16a). Nessa amostra a associação do Pb aos minerais amorfos-OA também foi expressiva (FIGURA 16b):  $493 \text{ mg kg}^{-1}$  no resíduo do 3051A e  $128 \text{ mg kg}^{-1}$  no resíduo da AR. Caso não houvesse a extração de amorfos após o 3051A, perder-se-iam  $566 \text{ mg kg}^{-1}$  de Pb ( $493 \text{ mg kg}^{-1}$  pelo OA +  $73 \text{ mg kg}^{-1}$  pelo NaOH). Este valor representaria uma subestimativa de 2,7% em relação ao teor de Pb extraído pelo 3051A (FIGURA 16c). Essa subestimativa torna-se mais importante para amostras com menor teor de Pb. Por exemplo, na amostra 2 o teor de Pb pelo

3051A foi de  $1030 \text{ mg kg}^{-1}$  (FIGURA 16a) e a extração total de Pb amorfo (OA + NaOH) representou 10,3% da extração com 3051A (FIGURA 16c). Ainda comparando as amostras 2 (área 1) e 7 (área 2), percebe-se que os mecanismos de associação do Pb com o material amorfo foram distintos. Na amostra 7 a associação do Pb no resíduo do 3051A foi mais intensa no amorfo-OA e na amostra 2 no amorfo-NaOH (FIGURA 16b). O material amorfo-OA é constituído por óxidos de Al e Fe e a extração sob alta temperatura e pressão deve ter permitido a substituição isomórfica principalmente de Fe por Pb. Outro mecanismo possível de associação é a adsorção específica nos grupos ferrol e aluminol dos amorfos-OA. Já na amostra 2 o principal mecanismo de associação deve ter sido a adsorção específica do Pb no grupo silanol.

O Cambissolo saturado com Pb (amostra 14) apresentou maior teor do metal em relação ao Latossolo (amostra 12) (FIGURA 16a). Contudo, a associação com materiais amorfos foi maior no Latossolo oxídico (FIGURAS 16b, c, d). Na amostra 12 houve maior formação de material amorfo (FIGURA 4a).

De maneira geral, a associação do Pb com o material amorfo foi mais expressiva no resíduo do 3051A do que no resíduo da AR (FIGURAS 16c, d). A alta pressão do 3051A deve ter favorecido a substituição isomórfica de Fe (e eventualmente Al) por Pb na estrutura destes materiais.

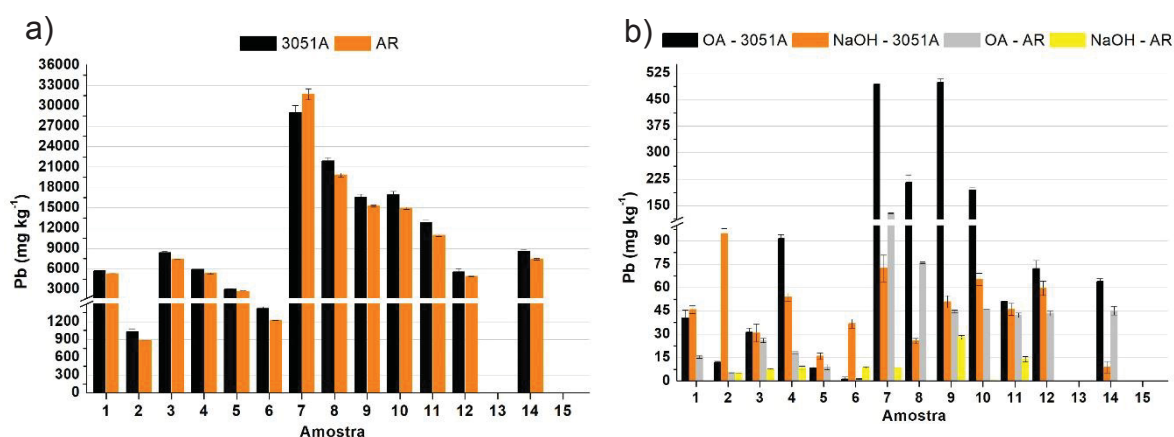
A ressorção percentual de Cu foi muito mais expressiva do que para o Pb. Na amostra 6, por exemplo, o teor de Cu liberado com a extração de material amorfo (OA + NaOH) no resíduo do 3051A e da AR foi 342% e 497%, respectivamente, superiores a solubilização nas respectivas extrações ácidas. Essa subestimativa torna-se ainda mais importante se esse erro analítico resultar em certificação de qualidade ambiental equivocada de determinada área. Por exemplo, o teor de Cu-3051A da amostra 6 é de  $57 \text{ mg kg}^{-1}$  (FIGURA 16 e). Com esse teor pseudo-total essa hipotética área estaria liberada pela Resolução 420/2019 do CONAMA para atividades agrícolas (limite máximo permitido de  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Contudo se for somado o teor total de Cu extraído do material amorfo ( $174 \text{ mg kg}^{-1}$  - OA +  $19 \text{ mg kg}^{-1}$  - NaOH, FIGURA 16f) tem-se um total real de  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $57+174+19$ ), o que inviabilizaria o uso agrícola dessa área, segundo o órgão ambiental federal.

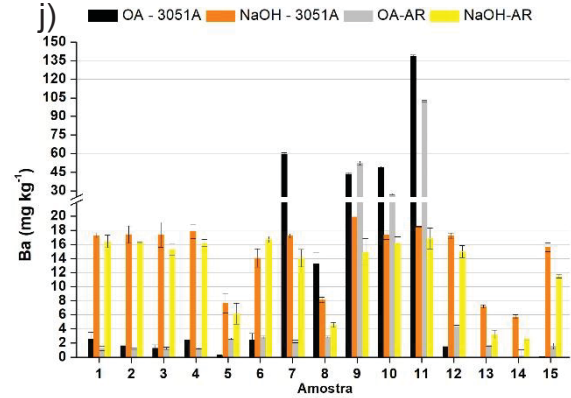
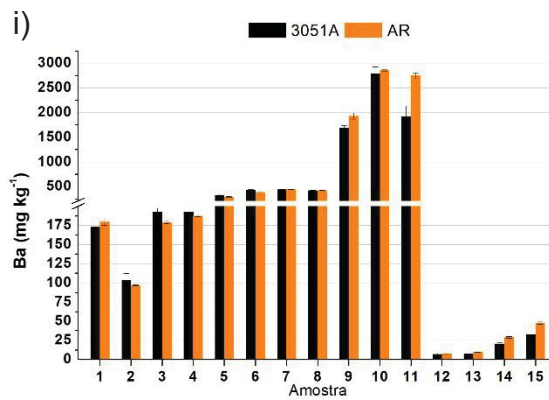
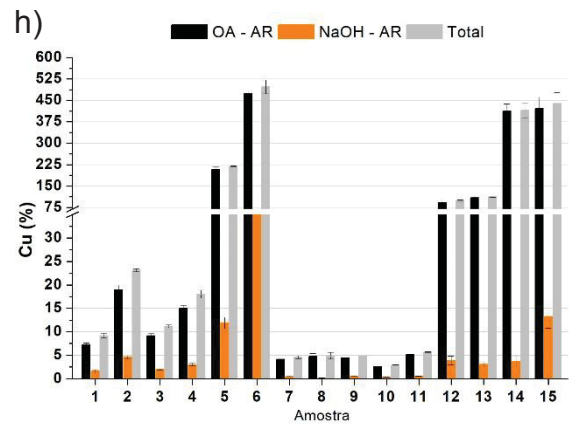
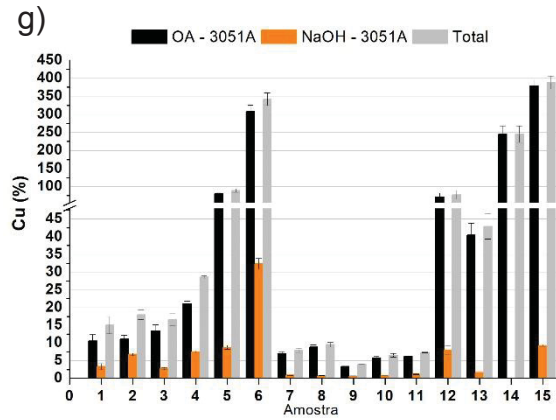
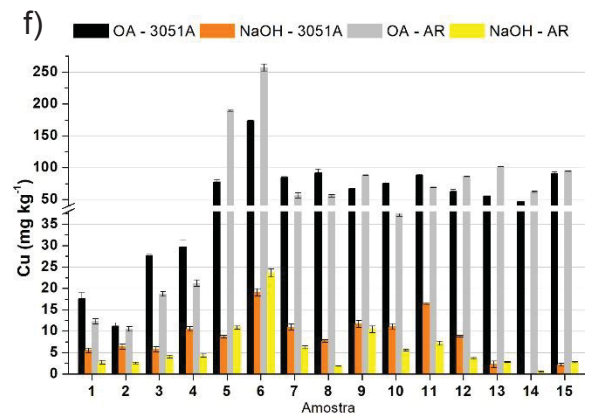
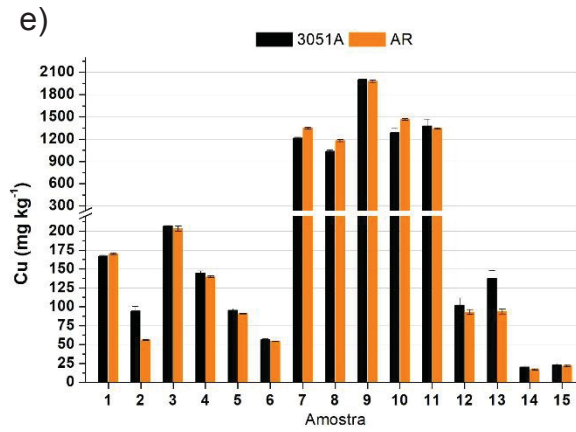
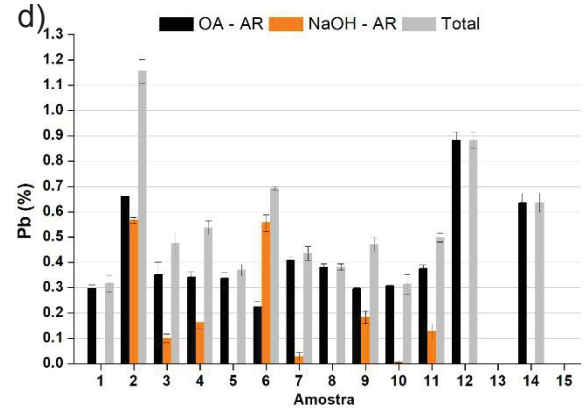
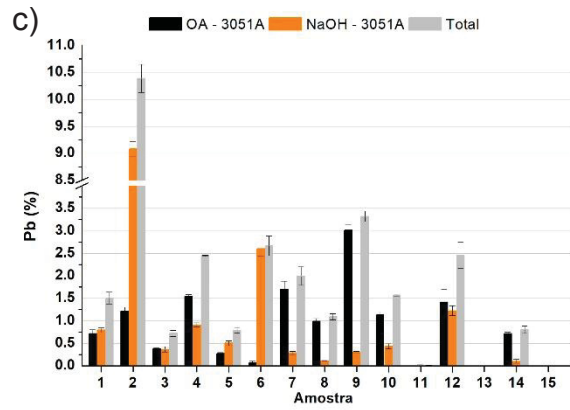
Como a diferença de raios iônicos entre o Fe e Cu favorece a substituição isomórfica desses metais (TABELA 4), não foi necessário o aumento de pressão para permitir a entrada de Cu na estrutura do material amorfo-OA. Diferentemente do Pb, as percentagens de associações do Cu ao material amorfo-OA foram similares nos

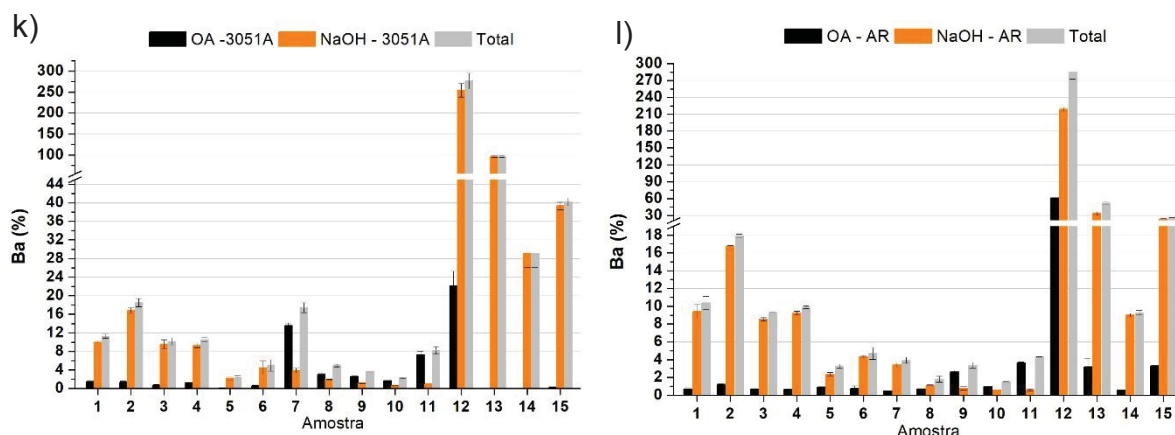
sistemas de digestão com alta pressão (3051A) e pressão ambiente (AR) (FIGURAS 16g, h). A associação de Cu ao material amorfo-NaOH (silicatos e aluminossilicatos) foi muito inferior que a interação com os óxidos de Fe e Al amorfos (OA), em ambos os resíduos 3051A e AR. A associação de Cu aos silicatos e aluminossilicatos deve ser preferencialmente por troca de ligantes e adsorção específica, pois a substituição isomórfica de Si (principal elemento do amorfo-NaOH) por Cu é menos provável (TABELA 4).

O teor de Ba liberado nas extrações de amorfo atingiu  $138 \text{ mg kg}^{-1}$  (amostra 11, resíduo do 3051A, OA) (FIGURA 16j). Devido ao maior teor de Ba-3051A da amostra 11, o elemento liberado na extração com OA representou apenas 7% do seu teor pseudo-total (FIGURA 16k). Diferentemente do Cu, a associação de Ba foi principalmente no material amorfo-NaOH, com percentagem máxima de 255% em relação às extrações ácidas (FIGURAS 16k, l). A entrada de Ba na estrutura dos óxidos de Fe e Al do material amorfo-OA não é favorecida pelo elevado raio iônico do Ba (TABELA 4). Em termos geoquímicos, o Ba acompanha os minerais silicatos (KABATA-PENDIAS et al, 2011). A formação de amorfo com tetraedros de Si e Al favorece a entrada de  $\text{Ba}^{2+}$  nos interstícios da rede tridimensional em coordenação cúbica com os oxigênios dos tetraedros (ZANARDO & MARQUES, 2009).

FIGURA 16 - TEORES DOS ELEMENTOS CATIÔNICOS Pb, Cu e Ba





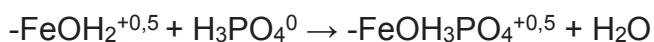
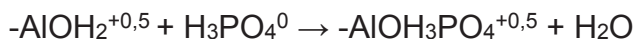


LEGENDA: Teores de Pb, Cu e Ba das extrações com 3051A e Água Régia (AR) (a, e, i, respectivamente), das extrações sequenciais com oxalato de amônio (OA) e NaOH nos resíduos do 3051A e AR (b, f, j, respectivamente) e percentagens relativas dos teores desses cátions extraídos nas extrações sequenciais com OA e NaOH em relação aos teores extraídos no 3051A (c, g, k, respectivamente) e AR (d, h, l, respectivamente). Total = teor do cátion OA + NaOH.

### 3.4 RESSORÇÃO DE OXI-ÂNIONS (As E P) NOS MATERIAIS AMORFOS

Abaixo de pH 2,0 a forma predominante de P e As são (LINDSAY, 1979; SAADA *et al.*, 2003):  $\text{H}_3\text{PO}_4^0$  e  $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$ . Apesar dos grupos aluminol e ferrol dos materiais amorfos estarem positivos nessa faixa de pH, a ausência de cargas negativas nos oxi-ânions impede a adsorção não específica (atração eletrostática) do  $\text{H}_3\text{PO}_4^0$  e  $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$ .

Então, o mecanismo mais provável de associação do As e P com o material amorfo é a adsorção específica nos grupos ferrol e aluminol, com saída do ligante  $\text{OH}_2$  dos grupos reativos. O grupo ferrol está presente nos amorfos-OA e o aluminol nos amorfos-OA e NaOH.



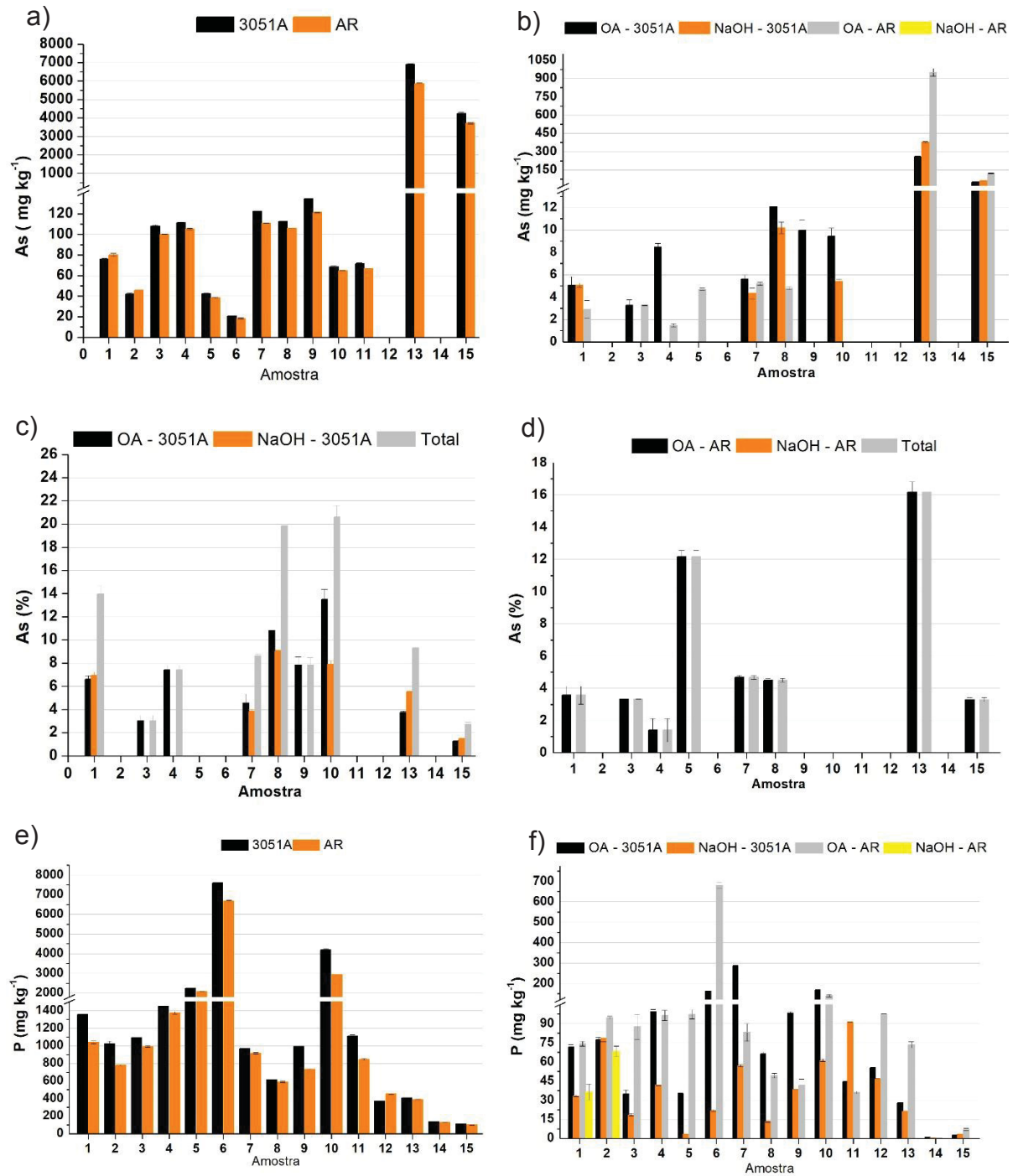
Os teores pseudo-totais de As das amostras contaminadas em laboratório foram altos: Latossolo (amostra 13) - 3051A-7000  $\text{mg kg}^{-1}$  e AR-5800  $\text{mg kg}^{-1}$ ; Cambissolo (amostra 15) – 3051A - 4200  $\text{mg kg}^{-1}$  e AR-3800  $\text{mg kg}^{-1}$  (FIGURA 17a). Esses altos teores solubilizados pelas extrações ácidas resultaram em elevada ressorção de As, obtendo-se o máximo de As amorfo-OA no resíduo da AR da amostra 13 de 970  $\text{mg kg}^{-1}$  (FIGURA 17b).

A ressonância de As foi principalmente no material amorfo-OA (FIGURAS 17c, d). A adsorção específica de oxi-ânions nos grupos ferrol e aluminol é favorecida quando esses radicais estão no máximo de protonação (dois H), pois essa configuração enfraquece a ligação metal oxigênio, o que favorece a troca de ligantes e a saída de molécula de água (POZZA et al., 2007; KABATA-PENDIAS et al., 2011; GAST, 1977)

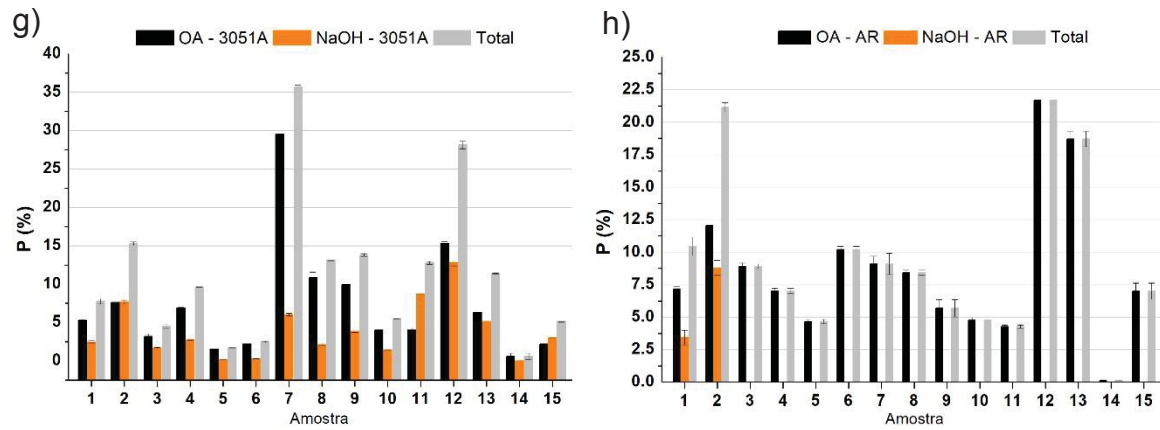
Verifica-se também relação direta entre teores pseudo-totais de P-3051A com a ressonância de P pelos materiais amorfos (FIGURAS 17e, f). O teor de P associado ao material amorfo na amostra 7 representa 36% do teor de P-3051A da mesma amostra. Esse nível de ressonância de P pode levar a interpretações equivocadas quanto à reserva do nutriente nos solos. Praticamente todo o P do resíduo da AR foi re-adsorvido no material amorfo-OA. O P tem forte afinidade pelos grupos ferrol e aluminol e essas reações de superfície resultam em forte adsorção específica do P (ALLEONI et al., 2009)

O Latossolo apresenta teor de P pseudo-total em torno de  $400 \text{ mg kg}^{-1}$  (FIGURA 17e). Contudo, a ressonância de P foi dependente da natureza de saturação da amostra (FIGURA 17g): ressonância total (OA + NaOH) na amostra saturada com Pb (amostra 12) – 28%; ressonância total (OA + NaOH) na amostra saturada com As (amostra 13) – 12%. Nesse caso, processos de precipitação do P liberado na extração ácida também podem estar sendo significativos. O P na presença de Pb e Cl forma um precipitado de baixa solubilidade, que pode ser cristalizado na forma de cloropiromorfita ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) (LINDSAY, 1979). Esse precipitado deve ter ficado retido no papel filtro junto com o material amorfo.

FIGURA 17 – TEORES DOS OXI-ÂNIONS (As E P)







LEGENDA: Teores de As e P das extrações com 3051A e Água Régia (AR) (a, e, respectivamente), das extrações sequenciais com oxalato de amônio (OA) e NaOH nos resíduos do 3051A e AR (b, f, respectivamente) e percentagens relativas dos teores desses elementos extraídos nas extrações sequenciais com OA e NaOH em relação aos teores extraídos no 3051A (c, g, respectivamente) e AR (d, h, respectivamente). Total = teor do elemento OA + NaOH.

#### 4 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

1. Os materiais amorfos formados após as extrações com 3051A e AR e extraídos pelo OA são constituídos por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e os amorfos solubilizados pelo NaOH são constituídos por  $\text{SiO}_2$ , e em menor quantidade por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Como os materiais amorfos são formados com esses óxidos extraídos das próprias extrações ácidas concentradas, as esmectitas liberaram mais  $\text{SiO}_2$  e, por consequência, houve a formação de mais amorfos extraídos pelo NaOH das amostras esmectíticas.
2. A ressonância dos elementos catiônicos nos materiais amorfos varia, a associação do Pb com o material amorfo foi mais expressiva no resíduo do 3051A do que no resíduo da AR. A associação percentual de Cu foi muito mais expressiva do que para o Pb. A menor diferença de raios entre o Fe e Al e o Cu favorece a substituição isomórfica e permitindo a entrada de Cu na estrutura dos óxidos amorfos. A ligação de Ba foi principalmente no material amorfo-NaOH, pois entrada de Ba na estrutura dos óxidos de Fe e Al do material amorfo-OA não é favorecida pelo elevado raio iônico do Ba. Os elementos aniônicos também apresentaram elevada ressonância nos materiais amorfos, a ressonância de As foi principalmente no material amorfo extraído pelo OA e praticamente todo o P do resíduo da AR foi readsorvido no material amorfo-OA.
3. Os processos de ressonância de elementos tóxicos (p. ex. Pb e As) e de nutrientes (P) torna os limites tóxicos estabelecidos por órgãos ambientais ou limites agrônômicos muito imprecisos para comparações com amostras de interesse. Essa situação é agravada porque a formação de material amorfo e nível de ressonância é aleatória e muito dependente da mineralogia da fração argila. O órgão regulador pode ter definido os limites em amostras com baixo potencial de formação de amorfo e de ressonância de elementos, mas na amostra de interesse esse comportamento pode ser oposto, o que agrava a precisão das comparações. Essas subestimações podem levar o órgão ambiental a certificar o uso de uma área contaminada com metais pesados.
4. Para corrigir esses erros analíticos seriam necessários recuperar os resíduos das extrações pseudo totais com 3051A e AR e tratar esses resíduos com OA e NaOH para solubilizar os materiais amorfos para liberar os elementos readsorvidos nesses artefatos das extrações ácidas concentradas. Contudo,

esses procedimentos são inviáveis em análises de rotina. Como alternativa, deveriam ser desenvolvidos novos métodos para estimar os teores reais de metais pesados disponíveis ambientalmente e que não levam à formação de materiais amorfos durante as extrações.

5. Nesse sentido, Melo et al. (2016) propuseram o uso da extração com  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  em sistema fechado para quantificar os metais pesados biodisponíveis. Esses autores não verificaram a formação de picos difusos (alta largura a meia altura) após as extrações com  $\text{HNO}_3$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , pois a menor solubilização de Si, Al e Fe pelas soluções ácidas diluídas e a menor temperatura de extração (100 °C) não favorecem a formação de materiais amorfos.

## 5 REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; BERTON, R. S. Análise química de solo para metais pesados. In: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. (Org.). Tópicos em Ciência do Solo. 1 ed. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p. 645-692, 2002;
- ALLEONI, L.R.F; MELLO, J.W.V.; ROCHA, W.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. **Química e mineralogia do solo**. Parte II - Aplicações. Viçosa, MG, SBCS, 2009;
- ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. In: B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. 3o. ed., Environmental Pollution v.22. **Springer Science+business Media** Dordrecht, 2013.
- BAGHENEJAD, M.; JAVAHERI, F.; MOOSAVI, A. A. Adsorption isotherms of some heavy metals under conditions of their competitive adsorption onto highly calcareous soils of southern Iran. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 62, n. 10, p. 1462–1473, 2016;
- BARROS, Y. J. MELO, V.F; KUMMER, L.; SOUZA, L.C.P.; AZEVEDO, J.C. Indicadores físicos e químicos de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 32, n. 4, p. 1385–1404, 2011;
- BATISTA, A. H.; MELO, V. F.; GILKES, R. Microwave acid extraction to analyze K and Mg reserves in the clay fraction of soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1–10, 2016;
- BERROW. M. L; & STEIN. W. M. Extraction of metals from soils and sewage sludges by refluxing with aqua régia. **Analyst**, 1983;
- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Disponível em <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>> Acessado em 23 Jun. 2019
- CHEN. M, A.; Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Society American Journal** , Madison, V 65, p 491- 499 – 2001.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009;
- DAHLGREEN, R.A. Quantification of allophane and Imogolite: AMONETTE, J.E & ZELAZNY, L.W. Quantitative Methods in soil Mineralogy. Wisconsin, **Soil Science Society of America**, p 430 - 448, 1994;
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Levantamento de Reconhecimento de Solos do Estado do Paraná, Mapa MI496. escala 1: 250.000. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos - **SNLCS da Embrapa**, 2007  
<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/339505/114/MI496.pdf>> Acessado em 23 jun. 2019.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Levantamento de Reconhecimento de Solos do Estado do Paraná, Mapa MI514. escala 1: 250.000. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos - **SNLCS da Embrapa**, 2007.  
<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/339505/92/MI514.pdf>>  
> Acessado em 23 jun. 2019;

GAST, R.G; Surface and colloid chemistry. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B.; KITTRICK, J. A.; MILFORD, M. H.; WHITE, J. L. Minerals in soil environments. Madison. **Soil Science Society of America**, 1977;

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. (ed.), Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, **American Society of Agronomy**, p. 383 - 412, 1986;

GUAN, Q.; ZHAO, R.; WANG, F.; PAN, N.; YANG, L.; SONG, N.; XU, C.; LIN, J. Prediction of heavy metals in soils of an arid area based on multi-spectral data, **Journal of Environmental Management**, October 2018, p. 137–143, 2019;

HANKE, D.; MELO, V.F.; DIECKOW, J.; Influence of organic matter on the mean dimension of clay minerals in soils developed from basalt in southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 39, 1611–1622, 2015;

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. São José dos Pinhais, 2019  
<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/sao-jose-dos-pinhais/panorama>> Acessado em 23 jun. 2019;

ITCG; Mapa Clima – Estado do Paraná. Instituto de terras, cartografia e Geociência, em 2008  
<[http://www.itcg.pr.gov.br/arquivos/File/Produtos\\_DGEO/Mapas\\_ITCG/PDF/Mapa\\_Climas\\_A3.pdf](http://www.itcg.pr.gov.br/arquivos/File/Produtos_DGEO/Mapas_ITCG/PDF/Mapa_Climas_A3.pdf)>. Acessado em 23 jun. 2019;

JACKSON. M. L; LIM. C. H; & ZELAZNY. L. W;. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison: **American Society of Agronomy**, 1986;

KAASALAINEN, M.; YLI-HALLA, M. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. **Environmental Pollution**, v. 126, n. 2, p. 225–233, 2003;

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. 4 edição ed. **Taylor and Francis Group, LLC**, 2011;

LINDSAY, W.L. Chemical Equilibria in Soils. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1979;

MACEDO, A.B. *Prospecção litogeoquímica na mina do Perau, Paraná*. Tese (Doutorado) – **Instituto de Geociências**, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1986.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W. A. & SANTOS, A.C.Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. **Revista brasileira ciências do solo**, 30:1051-1060, 2006.

MELO, V. F.; BATISTA, A. H. Relationship between heavy metals and minerals extracted from soil clay by standard and novel acid extraction procedures. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 12, 2016;

MELO. V. F; KUMMER. L; BARROS. Y. J; AZEVEDO. J. C. R; Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. **Revista brasileira ciências do solo**, 2002.

MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; FONTES, M.P.F. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soil as indicated by a sequential extraction procedure. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, 33: 2203-2225, 2002<sup>a</sup>;

MENDONÇA. T; MELO. V. F; ALLEONI. L. R. F; SCHAEFER. C. E. R; & MICHEL. R. Lead adsorption in the clay fraction of two soil profiles from Fildes Peninsula, King George Island. **Antarctic Science**, 2013;

MINEROPAR – Minerais do Paraná. Atlas Geomorfológico do Estado do Paraná. **MINEROPAR/UFPR**, Curitiba, 63p.6, 2006;

MOTTA. A. C. V; MELO. V. F. Química dos solos ácidos. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. Química e mineralogia do solo, Parte I - Conceitos Básicos. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p 428-497, 2009;

ÖZTAM. S; & DÜRING, R. A; Microwave assisted EDTA extraction-determination of pseudo total contents of distinct trace elements in solid environmental matrices. **Talanta**, 2012;

PARFITT, RL. Soil Genesis, Morphology and Classification: Allophane na Nova Zelândia. Uma revisão. **Revista Australiana de Pesquisa do Solo**, New Zealand 28: 343 360, 1990;

PELOZATO, M. et al. Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito. **Revista Ciências Agroveterinárias**, v. 10, n. 1, p. 54–61, 2011;

POGGERE, G. C. et al. Adsorption of arsenate (HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) by the clay fraction of soils of the Keller and Barton Peninsulas, King George Island, Maritime Antarctic. **Revista Ciencia Agronomica**, v. 48, n. 1, p. 13–21, 2016;

POGGERE, G.C; MELO, V.F; CURI, N; SCHAEFER, C.E.G.R; FRANCELINO, M.R. Adsorption and desorption of lead by low-crystallinity colloids of Antarctic soils. **Applied Clay Science**, 2017;

POZZA, A.A; CURI. N; COSTA. E.T.S; GUILHERME, R.G; GRANATE, J; MARQUES, M; MOTTA, P.E.F; Retenção e dessorção competitivas de ânions inorgânicos em gibbsita natural de solo. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.42, n.11, p.1627-1633, nov. 2007;

SAADA, A. et al Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acids complexes: role of humic acid nitrogen groups. **Chemosphere**, v. 51, n. 8, p. 757-763, 2003;

SASTRE, J; SAHUQUILLO. A; VIDAL. M. & RAURET. G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua régia and nitric acid extraction. **Analytical Chemical Acta**, 2002;

SILVA. V; MOTTA. A. C. V; MELO. V. F; & LIMA. V. C. Soil acidity parameters as related to clay mineralogy. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32, 551–559, 2008;

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.; MELO, V.F.; ALBUQUERQUE-FILHO, M.R.; MICHEL, R.F.M.; PEREIRA, V.V. *Ornithogenic Cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process*. *Geoderma*, 138:191-203, 2007.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al substituted hematites. **Clays Clay Minerals**, 29: 269-276, 1979;

SHETAYA, W. H. et al. Chemical and isotopic fractionation of lead in the surface soils of Egypt. **Applied Geochemistry**, v. 106, n. October 2018, p. 7–16, 2019;

SINGH, B.; GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 m NaOH treatment: the complete removal of sodalite and kaolin. **Clay Minerals**, v. 26, n. 04, p. 463–472, 1991;

USEPA. SW-846 EPA method 3051A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. In: Test methods for evaluating solid waste, 3rd Update. Washington: US **Environmental Protection Agency**, 1998;

THENG. B. K. G; RUSSELL. M; CHURCHMAN. G. J; & PARFITT. R. L. Surface properties of allophane, halloysite, and imogolite. **Clays Clay Minerals**, 1982;

WADA. K; Cap 16. Allophane and Imogolite. In: Minerals in soil Environments. Madison: **American Society of Agronomy**;1977;

WOWK, G. I. T. H.; MELO, V. DE F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de baterias. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 613–622, 2006;

ZANARDO, A; MARQUES, J.R. Conceitos Básicos em mineralogia. MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. Química e mineralogia do solo, Parte I - Conceitos Básicos. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p 89 -95, 2009.